

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond DARRAS

PREMIERE THESE

ETUDE D'ALLIAGES DE ZIRCONIUM RESISTANT
A L'OXYDATION DANS LE GAZ CARBONIQUE AUX TEMPERATURES ELEVEES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Récents développements des dépôts électrolytiques
en milieu de sels fondus

Soutenues le 25 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAUDRON

Président

J. TALBOT
R. CAILLAT
P. LEHR

Examineurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Raymond DARRAS

PREMIERE THESE

ETUDE D'ALLIAGES DE ZIRCONIUM RESISTANT
A L'OXYDATION DANS LE GAZ CARBONIQUE AUX TEMPERATURES ELEVEES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Récents développements des dépôts électrolytiques
en milieu de sels fondus

Soutenues le 25 juin 1970 devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAUDRON

Président

J. TALBOT
R. CAILLAT
P. LEHR

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

MM. GRASSE	T Evolution des êtres organisés	MM. OLMER	T Energétique générale	MM. NICOLAS	Géologie appliquée
PREVOST	T Chimie organique	GAUTHIER	T Mécanique appliquée	PANGEL	Biologie générale
WYART	T Minéralogie & cristallographie	BARCHIEWITZ	T Chimie physique	RAVIER	T Pétrographie
TEISSIER	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique	MOREL F.	T Physiologie comparée
AUGER	T Physique quantique & relativité	BUSER	T Physiologie comparée	ROSEAU	T Mécan. théorique des fluides
MONNIER	T Physiologie générale	CAMUS	T Physiologie végétale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
PIVETEAU	T Paléontologie	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	SILBER	T Chimie CPEM
ROCARD	T Physique E.N.S.	POSSOMPES	T Zoologie	UEBERSFELD	T Electronique
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.	PULLMANN	T Chimie quantique	THIRY	T Mécanique céleste
LAFFITTE	T Chimie générale	TEILLAC	T Phys. nucléaire & radioactivité	ABELES	T Physique SPCN
N...	T Géométrie supérieure	VILLE	T Econométrie	AMAT	T Thermodynamique
COULOMB	T Physique du globe	FREYMANN	T Recherches physiques	LE CORRE	T Physique M.P.C.
CRETIEN	T Chimie minérale	ROLLET	T Chimie minérale	NATAF	T Electricité
BOCQUET	T Zoologie	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	ECHALIER	T Physique nucléaire & radio-act.
KASTLER	T Physique E.N.S.	MM. CHEVALLEY	T Géométrie alg. & théo. des groupes	BARRAUD	Biologie animale CPEM
EPHROSSI	T Génétique	GERMAIN	T Mécan. Théo. des fluides	DARS	T Physique CPEM
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	LUCAS G.	T Géologie	VICHNIEWSKY	Géo. structurale & appliquée
LUCAS R.	T Recherches physiques	ALLARD	T Chimie physique	SIGWALT	Botanique (agrégation)
THOMAS A.	T Biologie	BERTHELOT	T Physique des particules fonda.	BLAQUIERE	T Mécan. industrielle
MORAND	T Physique enseignement	BRICARD	T Météorologie	BARUCH	Chimie SPCN
SOLEILLET	T Physique CPEM	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	ARNOUS	Automatique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MM. JULIA	T Etude des molécules nat. com.	SLOVINSKI	Physique propédeutique
DRACH	T Biologie maritime	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	MALLIAVIN	T Chimie
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MONOD	T Chimie du métabolisme	GAUDEMAR	Physique propédeutique
GALLIEN	T Embryologie	BRUN	T Mécanique des fluides I	BROUSSE	T Mécanique théorique
CAUCHOIS	T Chimie Physique	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	ROSC	T Astronomie
THELLIER	T Physique du Globe	Mme LE LONG	T Mathématiques II E.N.S.	GUY	T Physique expérimentale
PONCIN	T Mécanique générale	MM. BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	LAZARD	T Mathématiques MPC
DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	MOREL P.	Physique MPC
GAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécan.	ARSAC	Programmation
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MM. FRANC	Biologie animale CPEM	LEFEBVRE	T Chimie MPC
CUVILLIER	T Microscopie & diffraction électronique	SCHNELL	T Botanique tropicale	BOK	Physique fondamentale
TRILLAT	T Chimie organique & structurale	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	CHAPPEVILLE	Biochimie
WIEMANN	T Physique de l'atmosphère	ACHER	T Chimie biologique	BENOIT	Physique CPEM
VASSY	T Théorie physique	BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	RIOT	Chimie CPEM
DESTOUCHES	T Chimie générale	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	JAUSEIN	Géologie ENS
AMIEL	T Physique optique	BLAMONT	T Chimie physique ionosphère	PREVOST G.	Biologie cellulaire
MATHIEU J. P.	T Cytologie	BOUREAU	T Botanique	FAVARD P.	Biologie animale CPEM
COUTEAUX	T Cytologie	CURIE D.	Physique MGP	Mme CHARNIAUX-COTTON	Evol. des êtres organisés
CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie	DURAND DELGA	T Géologie	Mlle FICINI	Chimie CPEM
FELDMANN	T Biologie végétale marine	HELLER	T Physiologie végétale	MM. LEQUEUX	Astronomie
JOST	T Physiologie comparée	TORTRAT	T Calcul des probabilités	COHEN TANNOUDJI	Physique atomique
FORTEZ	T Calcul des probabilités & physique math.	CAILLEUX	T Logique SPCN	HERVE	T Mathématiques
SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral	MAGNAN	T Physique électricité	Mme PECKER-WIMEL	T Astrophysique
CHOUARD	T Physiologie végétale	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	MM. TAYERNIER	Physique PC
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	Mme CHOQUET	T Mécanique analytique et	DURAND M.	Biologie animale SPCN
BRELOT	T Analyse supérieure	Mlle BRUHAT	mécanique céleste	PASCAUD	Physiologie
EICHHORN	T Botanique	MM. LWOFF	T Physiologie générale	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
BENARD	T Chimie appliquée	SIESTRUNK	T Microbiologie	MM. CAGNAC	Electricité
DUGUE	T Statistique mathématique	CABANNES	T Mécan. Phys. expérimentale	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire
SOULAIRAC	T Psychophysique	CAIRE	T Mécanique théorique	KRASNER	T Mathématiques
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	COMOLET	T Géol. phys. & géo. dynamique	BENZECRI	T Statistiques
KIRRMANN	T Théories chimiques	DELLOUE	T Mécanique des fluides	VINH MAU	Physique M.G.P.
CHADEFAUD	T Botanique	HOUILLON	T Physique de l'exosphère	DUQUESNES	Physique CPEM
Mlle LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	OLIVIER	T Biologie animale	SCHUTZENBERGER	T Programmation
MM. LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	SAMUEL	T Anthropologie	TREMILLON	Chimie MPC
DEVILLERS	T Anatomie comparée	DE POSSEL	T Math. (ENS jeunes filles)	FAYARD	Chimie CPEM
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CHARLOT	T Analyse numérique	BUVET	Chimie MPC
FRANÇON	T Physique SPCN	CHATELET	T Chimie analytique	AUTHIER	Chimie CPEM
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	MATTLER	T Chimie CPEM	BONNEFILLE	Minér. et cristallographie
GODEMENT	T Mathématiques MGP	AUBOUIN	T Physiologie SPCN	Mme PUISEUX DAO	Electrotechnique
PISTO	T Technique mathématiques de la physique	Mme BENOIT-GEUTAL	T Géologie	M. BERGER	Biologie végétale
ROCH	T Géologie	MM. BOUGIS	T Phys. nucléaire & radio-act.	Mlle LIBERMANN	T Géométrie supérieure
SCHATZMANN	T Astrophysique	RIGAUDY	Blo. vég. marine Villefranche s/mer	MM. DEDONDER	T Mathématiques
TERMIER	T Géologie générale	COLLONGUES	T Chimie SPCN	DUFOUR	T Biologie cellulaire
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	NOZIERES	T Chimie appliquée	SCHAAL	T Electronique I, U. T.
LENNUIER	T Physique M.G.P.	CADIOU	Biocchimie	BAUCHOT	Chimie CPEM
ROUTHIER	T Géologie appliquée	IVANOFF	T Chimie fondamentale	LANCE	Anatomie comparée
Mme TONNELAT	T Topologie algébrique	FRANÇOIS	T Chimie organique	GIRAUD	BV
MM. DIXMIER	T Physique théorique	TALBOT	T Océanographie physique	HULIN	Botanique E.N.S.
SOUCRAY	T Mathématiques M.P.C.	Mme NOUGAREDE	Zoologie	VIGIER	Physique PC
AIGRAIN	T Chimie générale	MM. BRUHAT	Génie chimique	GUERN	Génétique
BRUSSET	T Electrotechnique	FOURNET	Botanique	SLODZIAN	Biologie végétale
LEVY	T Chimie systématique	DEHEUVELS	T Mathématiques MPC	LACOMBE	Physique CPEM
Mme CHAIX	T Physique théorique des hautes énergies	FURON	Electricité générale	TAVLITZKI	Logique mathématique
Mme HUREL PY	T Chimie biologique	Mme GANS	T Math. propédeutique	ARVIEU	Biologie cellulaire
MM. PANNETIER	T Biologie végétale CPEM	MM. GENEVES	T Géologie SPCN	TAXI	Physique CPEM
NORMANT	T Chimie générale I	HUPE	T Génétique	COLLENOT	B.A. CPEM
YVON	T Synthèse organique	HOLLANDE	Biologie végétale CPEM	BASSELIER	B.A. CPEM
COTTE	T Théories physiques	LIONS	T Pétrographie	BADOUAL	Chimie propédeutique
DUBOIS J.E.	T Physique électricité	MAITTE	T Biologie générale		Electronique I, U. T.
LAMOTTE	T Chimie organique physique		T Analyse numérique		
	T Zoologie E.N.S.		T Chimie organique		

Le Secrétaire Général

R. POULLAIN



AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Fruit d'environ dix années d'efforts sur le sujet, il n'a été possible qu'avec l'appui et le soutien de nombreuses personnalités auxquelles je suis fier d'avoir apporté mon modeste concours pendant cette période, notamment au sein du Commissariat à l'Energie atomique.

J'exprime tout d'abord une respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur G. CHAUDRON, Membre de l'Institut, qui a bien voulu me faire l'honneur de son patronnage. J'adresse de très vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. TALBOT pour la bienveillance et l'intérêt qu'il s'est empressé de m'accorder.

En la personne de Monsieur H. PIATIER, Directeur des Matériaux et Combustibles Nucléaires, je dois remercier le Commissariat à l'Energie Atomique qui m'a procuré les importants moyens de travail nécessaires et m'a autorisé à soutenir et publier cette thèse.

Ma vive reconnaissance va tout particulièrement à Monsieur le Professeur R. CAILLAT, qui m'a très judicieusement incité à la réaliser, et m'a prodigué ses conseils et ses encouragements au cours de plus de 15 ans de travail commun.

Je dois également remercier Monsieur P. LEHR, Directeur de recherches au CNRS, auteur de plusieurs publications sur le thème considéré, d'avoir très volontiers accepté de faire partie du jury.

Je ne saurais d'autre part oublier tous les résultats dont je suis redevable à plusieurs collègues ou collaborateurs, en particulier Mme M. ROUX, Melle F. MAURICE, MM. J.L. BERRY, R. DOMINGET, H. FRISBY, H. LORIER, J. PAIDASSI et J.C. TISSIER; ces quelques lignes témoignent de mon désir sincère de les associer à ce travail. Je tiens enfin à remercier Mme M.C. THOMAS, à qui échet la tâche ingrate mais importante d'en assurer la présentation matérielle.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550210_0015

ETUDE D'ALLIAGES DE ZIRCONIUM RESISTANT A L'OXYDATION DANS LE GAZ CARBONIQUE AUX TEMPERATURES ELEVEES

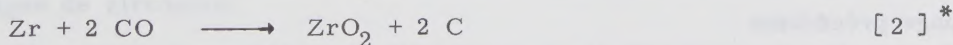
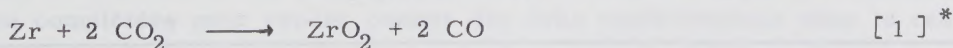
INTRODUCTION

Son abondance maintenant reconnue, sa température de fusion élevée, son inaltérabilité à l'air ambiant, du moins à l'état massif, et sa relative facilité de mise en forme font du zirconium un métal de choix. En outre, dans le domaine nucléaire, il est particulièrement favorisé par sa bonne transparence aux neutrons thermiques, seuls le béryllium et le magnésium pouvant lui être préférés à cet égard ; mais le premier reste très coûteux et difficile à mettre en oeuvre, alors que la basse température de fusion du second restreint évidemment ses applications.

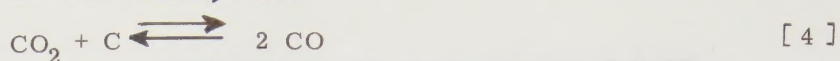
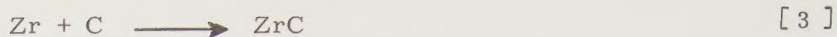
Cependant ce métal est pénalisé par sa grande activité chimique, et en particulier par son avidité pour l'oxygène, dès que la température atteint environ 400°C, ce qui lui fait perdre le bénéfice de son caractère réfractaire. De très nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des mécanismes et des cinétiques de son oxydation [1, 2, 3, 4] dans l'oxygène [5 à 29], l'air [30, 31, 32] ou le gaz carbonique [33, 34, 35, 36], qui présentent d'ailleurs de grandes analogies.

En effet, jusqu'à 850°C au moins, le processus de réaction se ramène essentiellement à une réduction du gaz carbonique à l'état d'oxyde de carbone, de sorte que l'espèce corrodante est essentiellement l'oxygène. L'oxydation du zirconium correspondante se traduit tout d'abord par un premier phénomène classique, qui est la formation d'une couche superficielle adhérente de zircone monoclinique ; mais, fait caractéristique, un second phénomène intervient, à savoir la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent. Aux températures les plus élevées, la quantité d'oxygène ainsi mise en solution dans le métal peut atteindre 50 % en poids de l'oxygène total fixé. Il en résulte que les gains de masse mesurés intègrent ces deux phénomènes, la contribution du dépôt de carbone susceptible de se produire dans le gaz carbonique étant inférieure à 1 % du poids de la zircone et donc pratiquement négligeable. C'est dire que, dans ce dernier cas, la quantité de carbone déposé à l'état libre est très faible ; aussi ne se forme-t-il pas de carbure de zirconium, sauf en présence d'un excès d'oxyde de carbone.

Ces observations montrent que, parmi les quatre réactions suivantes à envisager a priori dans le système ternaire zirconium, carbone et oxygène :



* Ces réactions sont relatives à la formation de zircone stoechiométrique ; mais la prise en considération de la sous-stoechiométrie réelle de cette zircone ne modifierait pas le classement des variations d'enthalpie libre respectives.



la première est largement prédominante. Si l'on compare les enthalpies libres associées à ces réactions, on constate pourtant que celle de la réaction [2] reste plus négative que celle de la réaction [1] jusqu'à 1 000°C.* L'absence de dépôt de carbone ne peut donc s'expliquer que par le très grand excès d'anhydride carbonique, ou l'élimination de l'oxyde de carbone formé, soit par balayage soit par recombinaison volontaire. Par ailleurs, la stabilité du carbure ZrC est très inférieure à celle de l'oxyde ZrO₂ (fig. 1).

Le mécanisme réactionnel détaillé fait appel à une série de processus élémentaires : adsorption superficielle du gaz carbonique sur le film de zircone rapidement formé, dissociation de ce gaz, diffusion des anions oxygène ainsi libérés à travers ce film d'oxyde, en direction de l'interface métal-oxyde ; à ce niveau, et suivant la température, une partie plus ou moins grande de l'oxygène donne naissance à de l'oxyde, le reste se dissolvant dans la phase métallique sous-jacente ; la diffusion s'y poursuivant, il en résulte un gradient de concentration. Ce dernier phénomène est très important, car les solutions solides zirconium/oxygène sont fragiles [7, 37].

L'expérience montre que les cinétiques d'oxydation dans l'oxygène et le gaz carbonique purs sont très voisines [25]. Il est donc permis de conclure que le stade contrôlant la cinétique n'est pas la dissociation en oxygène et oxyde de carbone des molécules CO₂ adsorbées, mais bien la diffusion des ions oxygène à travers l'oxyde et dans le métal. Il en résulte que l'influence de la pression du gaz oxydant doit être peu importante, tout au moins lorsque les processus de diffusion restent déterminants, ce que l'on constate effectivement, comme nous le verrons plus loin.

La couche de zircone formée au début de l'exposition est noire, uniforme, adhérente et protectrice, de sorte que la cinétique d'oxydation est de nature parabolique. Mais au-delà d'une certaine durée, dépendant de la température, c'est-à-dire lorsque l'oxyde a atteint une certaine épaisseur, des fissures y apparaissent, d'ailleurs sans relations avec les contours des grains du métal. Cette fissuration, qui trouve son origine dans les tensions mécaniques considérables prenant naissance à l'interface métal-oxyde, en raison du coefficient d'expansion zirconium ---> zircone élevé (soit 1,5), se généralise si le traitement se poursuit ; un autre phénomène très caractéristique du zirconium se produit alors, à savoir l'établissement d'une cinétique d'allure linéaire. Ce passage d'une cinétique parabolique (ou cubique) à une cinétique linéaire a reçu le nom de dégradation**. Parallèlement, des desquamations d'oxyde spontanées peuvent se produire. Cette dégradation est évidemment essentielle à observer, car elle entraîne la destruction rapide du métal ; cependant peu d'auteurs se sont livrés à des essais d'assez longue durée pour l'atteindre, du moins aux températures moyennes [38, 39, 40, 41, 42].

Notre travail est divisé en cinq parties principales :

- Le Chapitre I : définit les conditions opératoires générales, décrit et discute l'appareillage utilisé, et indique les divers examens pratiqués.

* Voir page précédente.

** Terme proposé pour traduire le mot anglais "breakaway" [1]. La dégradation (manifestation graphique de processus complexes) doit être distinguée de la desquamation, phénomène mécanique dû à la perte d'adhérence des pellicules d'oxyde ; ces deux aspects ne sont pas nécessairement liés, notamment dans le cas du zirconium.

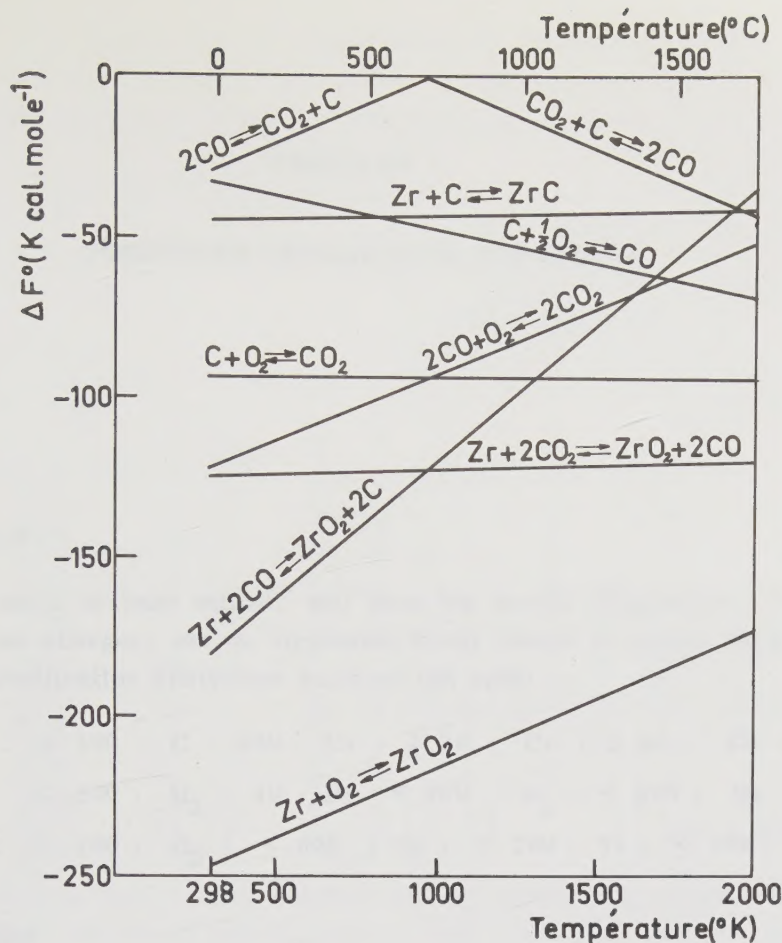


Figure 1 - Variations d'enthalpie libre standard relatives aux diverses réactions possibles dans le système zirconium-oxygène-carbone, en fonction de la température.

- Le Chapitre II : expose tout d'abord quelques résultats préliminaires relatifs au zirconium non allié, puis concerne une exploration systématique et comparative des comportements de nombreux alliages expérimentaux. Les essais ont été poursuivis jusqu'à la dégradation éventuelle, c'est-à-dire en général pendant plusieurs milliers d'heures, à des températures comprises entre 400 et 750°C mais principalement à 500, 600 et 700°C.
- Le Chapitre III : rassemble les résultats de l'étude approfondie des alliages zirconium-cuivre, qui se sont révélés les plus intéressants, et aboutit à une discussion sur le rôle bénéfique du cuivre. Le domaine de concentrations en cuivre considérées s'étend entre 1 et 6 % en poids.
- Le Chapitre IV : constitue une synthèse de l'ensemble des résultats précédents et dégage une interprétation de l'influence des divers éléments d'addition, les théories classiques devant être adaptées ou complétées pour rendre compte des faits expérimentaux dans le cas particulier des alliages de zirconium.
- Le Chapitre V : traite le problème de l'inhibition de la dissolution fragilisante de l'oxygène dans le zirconium ou ses alliages, qui a été résolu au moyen de revêtements métalliques protecteurs.

CHAPITRE I

CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES

I - LE ZIRCONIUM

Le métal de base utilisé, soit dans les essais d'oxydation à titre comparatif, soit pour élaborer les alliages, est du zirconium Kroll titrant au moins 99,98 % en poids et répondant à la spécification analytique suivante (en ppm) :

Al : < 100 ; C : 200 ; Ca : $\leq$ 30 ; Cr : $\leq$ 30 ; Cu : 200 ;
 Fe : $\leq$ 300 ; H₂ : 30 ; Hf : < 200 ; N₂ : < 200 ; Na : < 30 ;
 Ni : < 100 ; O₂ : < 800 ; Si : < 100 ; Ti : < 100

II - LES ALLIAGES

Les alliages sont élaborés à partir du zirconium précédemment défini, par double ou triple fusion sous vide, au four à arc à électrode consommable [43, 44].

Compte tenu des faibles teneurs en éléments d'addition considérées, les impuretés du métal de base se retrouvent sensiblement aux mêmes proportions dans les alliages. A titre d'exemple, une analyse de l'alliage zirconium-cuivre à 2,5 % de cuivre en poids est indiquée ci-après :

Al : 105 ; C : 200 ; Ca : < 30 ; Cr : 20 ; Fe : 270 ;
 H₂ : 34 ; Hf : < 200 ; Mg : < 15 ; Mn : 30 ; N₂ : 25 ;
 Na : < 30 ; Ni : 240 ; O₂ : 700 ; Si : 125 ; Ti : < 30 .

III - LES ECHANTILLONS

Les lingots bruts ont un diamètre de l'ordre de 100 millimètres* . Ils sont réchauffés au four électrique et forgés de manière à obtenir des plaques de 10 mm d'épaisseur et 100 mm de largeur . Ces ébauches subissent l'élimination des rives criquées et un surfacage puis un laminage à chaud . Les tôles ainsi obtenues sont découpées en plaquettes de dimensions 50 x 20 mm, usinées pour les amener à l'épaisseur de 2 ou 3 mm.

* Sauf pour quelques alliages simplement élaborés sous forme de boutons, à titre exploratoire.

Après un traitement de recuit sous vide convenable, ces échantillons sont finalement polis mécaniquement au papier abrasif 400, dégraissés au mélange ternaire acétone-alcool-benzène, et décapés chimiquement à l'aide d'un bain nitro-fluorhydrique aqueux ainsi composé :

60 % NO_3H à 36°B
 5 % FH (solution à 40 %)
 + eau désionisée.

IV - LE GAZ CARBONIQUE

Il provient de tubes commerciaux. Avant utilisation, il est déshydraté sur alumine activée et désoxygéné sur du cuivre réduit.

Sa pureté est soigneusement contrôlée. Le dosage de la vapeur d'eau est effectué à l'aide d'un hygromètre électrolytique Beckman ; l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone sont déterminés par voie chromatographique.

Compte tenu de la purification continue décrite ci-après, le gaz en contact avec les échantillons renferme les impuretés suivantes : $\text{H}_2\text{O} < 30 \text{ vpm}$; $\text{O}_2 + \text{A} < 10 \text{ vpm}$; $\text{N}_2 \approx 150 \text{ vpm}$; $\text{CO} \approx 0,2 \%$.

V - L'APPAREILLAGE

En général, les essais ont été réalisés dans le gaz carbonique sous pression élevée, soit 25 ou 60 bars. En effet, cela correspond aux conditions de service des réacteurs nucléaires utilisant ce gaz comme fluide vecteur de la chaleur. En outre, quelques essais préliminaires décrits plus loin ont montré que, si l'influence de la pression de l'atmosphère oxydante sur la cinétique de corrosion du zirconium est faible, elle n'est cependant pas négligeable, surtout après le phénomène de dégradation [42]. D'ailleurs, le fait d'opérer avec du gaz sous pression présente l'avantage d'éliminer les risques de pollution par de l'air, en cas de défaut d'étanchéité éventuel du système, un tel incident étant rapidement détecté par l'indication d'un manomètre.

Cependant la mise en oeuvre d'essais sous pression écartait l'emploi des thermobalances de type classique. Des autoclaves spéciaux pour haute température ont donc dû être utilisés (fig. 2). Ils sont réalisés en acier inoxydable du type 18 Cr-10 Ni, et se composent essentiellement d'un tube fermé à une extrémité et d'un couvercle dont l'étanchéité avec ce dernier est assurée par un joint torique refroidi à l'aide d'une circulation d'eau ménagée dans une chambre convenable. Le chauffage est obtenu par un four électrique extérieur, et la mesure de température par un thermocouple pénétrant dans un doigt central sur lequel sont fixés des déflecteurs limitant les pertes thermiques vers les extrémités de l'autoclave et permettant l'obtention d'une zone médiane isotherme (à $\pm 2^\circ$ près) sur une longueur de 15 cm au moins.

Un second thermocouple est placé à l'extérieur de l'autoclave et est utilisé pour la régulation du four, compte tenu d'un étalonnage préalable par rapport au thermocouple intérieur. De cette façon, le temps de réponse du régulateur est suffisamment court.

Ces autoclaves peuvent être équipés d'un dispositif de purification ou d'humidification continue du gaz (fig. 2). A cet effet, une circulation en circuit fermé est établie au moyen d'une pompe électromagnétique. Le gaz chaud sortant de l'autoclave passe alors

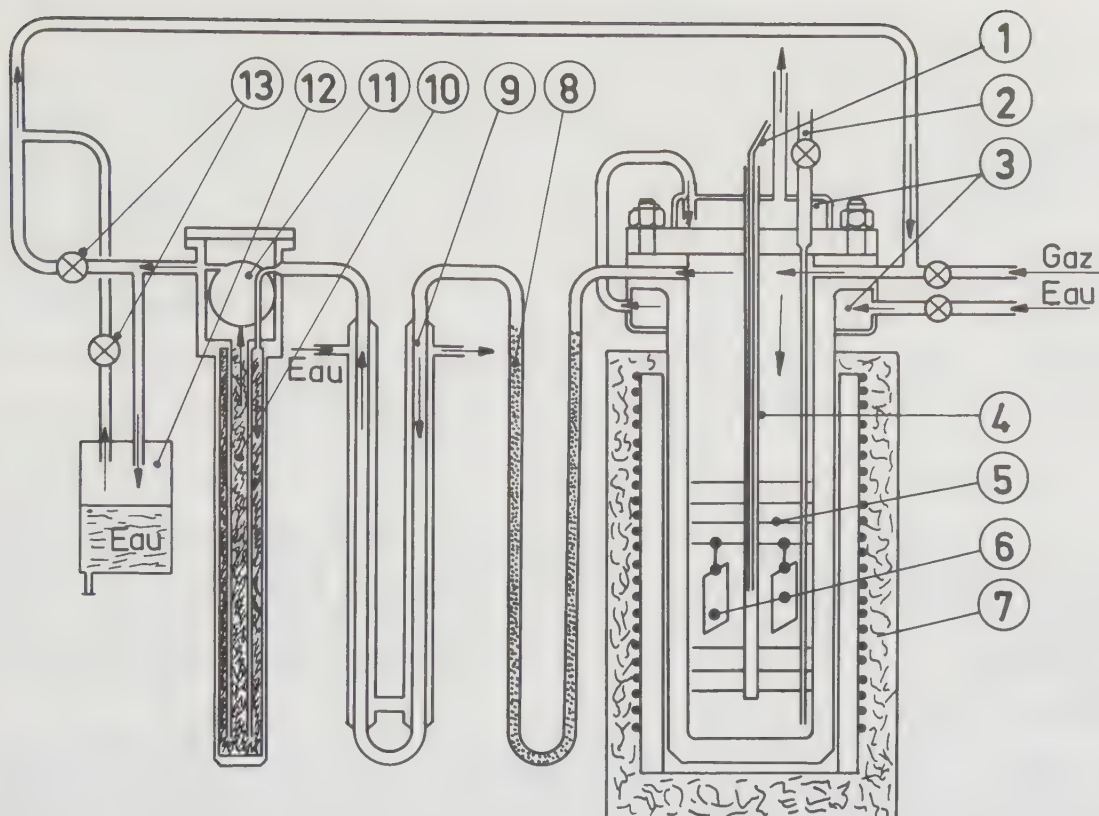


Figure 2 - Schéma de l'appareillage utilisé : autoclave et circuit de purification continue ainsi que d'humidification contrôlée éventuelle du gaz carbonique sous pression.

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1 - Thermocouple | 8 - Oxyde de cuivre actif |
| 2 - Prise de gaz pour analyse | 9 - Tube réfrigérant |
| 3 - Chambres à eau de refroidissement | 10 - Déshydratant (alumine) |
| 4 - Tube pour thermocouple | 11 - Pompe de circulation |
| 5 - Déflecteurs thermiques | 12 - Humidificateur |
| 6 - Echantillons | 13 - Vannes de réglage de l'humidification |
| 7 - Four électrique calorifugé | |

d'abord sur de l'oxyde de cuivre (qui transforme l'oxyde de carbone, éventuellement présent, en anhydride carbonique) ; puis il est refroidi dans un réfrigérant à eau courante, avant d'accéder à la colonne déshydratante renfermant de l'alumine activée. Enfin, il peut être humidifié par léchage de la surface de l'eau contenue dans un réservoir convenable placé en dérivation (figure 2), le taux d'humidification étant réglé au moyen de vannes permettant d'agir sur les débits principal et dérivé. Le gaz ainsi traité retourne ensuite à l'autoclave (figure 2).

Il est opportun de discuter ici les avantages et les inconvénients de cet appareillage. Certes, il est possible d'adapter certains types de thermobalances classiques à un fonctionnement sous pression, et ce genre d'appareil présente l'intérêt de pouvoir déterminer automatiquement les cinétiques d'oxydation. Mais il n'admet qu'un seul échantillon

et est relativement délicat, ce qui est particulièrement restrictif dans le cas d'essais de très longue durée ; en outre la sensibilité et la fidélité de l'appareil deviennent médiocres du fait de l'importance des courants de convection qui prennent naissance dans un gaz chaud sous haute pression.

Au contraire, bien qu'ils imposent des pesées discontinues après des refroidissements et ouvertures fréquents et quelque peu fastidieux, les autoclaves de grande capacité que nous avons utilisés ont permis de traiter simultanément un grand nombre d'échantillons. Sans devoir multiplier exagérément le nombre d'appareils, les essais ont ainsi pu être poursuivis à très long terme, ce qui s'est avéré essentiel dans la plupart des cas, afin que le phénomène de dégradation ne passe pas inaperçu. En outre, la comparaison des comportements des divers alliages était rendue plus sûre, puisqu'ils étaient de ce fait nécessairement placés dans des conditions rigoureusement identiques, aux points de vue de la température et surtout de la composition de l'atmosphère corrodante.

VI - LES EXAMENS

Les pesées systématiques des échantillons ont été réalisées à l'aide d'une balance de précision à lecture directe, sensible au dixième de milligramme. Leur surface totale étant de l'ordre de 20 cm^2 , on voit que les variations de masse spécifique pouvaient être déterminées à 0,05 mg près, ce qui était très largement suffisant compte tenu de la dispersion habituelle des résultats.

D'autre part, des micrographies en surface et en coupe ont permis de préciser l'aspect et le profil de la couche d'oxyde formée, ses pénétrations éventuelles dans la phase métallique sous-jacente, et surtout de caractériser la diffusion de l'oxygène dans cette dernière, à l'aide d'empreintes de microdureté.

La nature de l'oxyde a été déterminée par des spectres de rayons X ou d'électrons et des analyses chimiques ou à la microsonde électronique, ces dernières ayant été le plus souvent nécessaires pour préciser dans quelle mesure les éléments d'addition étaient entrés dans la zircone.

Enfin, des analyses de gaz par désorption sous vide ont été pratiquées dans certains cas, notamment pour évaluer l'enrichissement du métal en hydrogène lors des essais en présence de faibles teneurs en vapeur d'eau.

CHAPITRE II

ETUDE PRELIMINAIRE DU ZIRCONIUM ET DE DIVERS ALLIAGES

I - BIBLIOGRAPHIE

Si l'on considère l'influence possible des éléments d'addition en appliquant la théorie classique de WAGNER [45, 46], et en admettant que la concentration en lacunes anioniques dans l'oxyde soit le facteur principal agissant sur la vitesse de réaction avant l'apparition de la dégradation, de faibles additions en éléments de valence supérieure à celle du zirconium, tels que le niobium, le tantale, le molybdène ou le tungstène, devraient faire diminuer cette concentration en lacunes anioniques, et par suite la vitesse d'oxydation.

Or, vu la valence élevée du zirconium, les éléments répondant à cette condition sont nécessairement peu nombreux et quelques études fragmentaires effectuées précédemment dans ce sens se sont révélées décevantes.

PORTE et al. [47] ont éprouvé de nombreux alliages dans l'oxygène, sous une pression de 200 torrs à 700°C. Ce travail a abouti à un classement des alliages en deux groupes principaux, selon qu'ils donnaient lieu ou non au phénomène de dégradation. Seuls certains alliages au cuivre (1,08 ; 1,84 et 3,60 at % Cu), au nickel (0,91 ; 2,48 et 4,22 at % Ni), au béryllium (0,90 ; 2,09 et 4,23 at % Be), au hafnium (1,03 ; 2,22 et 4,08 at % Hf), au chrome (0,77 ; 1,63 et 3,61 at % Cr), au cobalt (0,86 ; 2,49 et 3,72 at % Co), au fer (1,09 ; 1,98 et 3,95 at % Fe) et enfin au tungstène (0,68 et 1,96 at % W) étaient exempts de ce phénomène. Malheureusement, le zirconium non allié ne laissait apparaître lui-même aucune dégradation, ce qui montre que la durée des essais était trop courte, soit 1 400 heures au maximum. Néanmoins, les additions de tantale, uranium, platine, molybdène, étain, plomb, aluminium, silicium, vanadium, carbone, niobium et titane provoquaient l'apparition de la dégradation au bout de quelques centaines d'heures au plus.

Toujours dans l'oxygène, mais sous pression atmosphérique, NOMURA et AKUTSU [40] ont donc judicieusement mis l'accent sur les additions éliminant la dégradation au terme d'essais de 3 000 heures environ à 600, 700 et 800°C ; parmi celles-ci, on trouve le cuivre (0,8 ; 2,4 et 3,3 % en poids) et le nickel (1,95 %), mais non le niobium (2,5 %) ni l'étain (0,37 et 0,81 %).

BERANGER et al. [5, 48] distinguent les "bons alliages" (Zr-Cu, Zr-Fe, Zr-Cr et Zr-Mo) qui s'oxydent sensiblement au même rythme que le zirconium non allié, et les "mauvais alliages" qui s'oxydent au contraire beaucoup plus vite (Zr-Al, Zr-Sn et Zr-Nb).

Selon GREENBANK [49], seul un alliage à 1 % * de cuivre s'oxyde moins vite à 600°C que le zirconium non allié, tout en présentant encore un phénomène de dégra-

* Concentrations en poids, sauf indication contraire.

dation. Au contraire, des alliages au ruthénium (0,5 %), au niobium (2,5 et 5 %), à l'étain (1,7 %), le zircaloy 2, et surtout un alliage à 3 % d'aluminium s'oxydent plus vite.

Dans l'air, divers alliages renfermant Ag, Co, Th, U, Ti, Ta, Nb, V, Fe, Al, Be, Ge, Sn, W, Si, de même qu'un alliage à 0,5 % Cu, s'oxydent plus vite que le zirconium entre 300 et 700°C [50]. L'effet néfaste de l'aluminium est attribué à la dissolution de Al^{3+} dans ZrO_2 , d'où une augmentation de la concentration en lacunes anioniques et un accroissement de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le réseau de la zircone.

Cependant, BURKA et al. [51] trouvent que les additions de nickel et de cuivre sont les plus intéressantes, pour des essais de 300 heures entre 650 et 1 000°C.

Dans le gaz carbonique à 500°C, O'DRISCOLL et al. [52] concluent à un effet favorable des additions de Mo, W et Cu jusqu'à 1,5 % en atomes, et de Nb et Ta jusqu'à 0,25 % at. Aux concentrations plus élevées, les gains de poids étaient supérieurs, quoique la dégradation puisse être fortement retardée.

D'après GUERLET et LEHR [53] les alliages zirconium-niobium titrant 1 à 20 % de niobium en poids, présentent une cinétique d'oxydation linéaire dans le gaz carbonique sous la pression atmosphérique dès 750°C, les couches d'oxyde formées se dégradant rapidement. Quant aux alliages zirconium-cuivre (à 0,5 ; 1 ; 1,6 et 2,5 % Cu), leur vitesse d'oxydation à 750°C dans cette atmosphère reste sensiblement analogue à celle du zirconium non allié [54]. Mais il faut remarquer que la durée des essais correspondants étaient limitée à une centaine d'heures, c'est-à-dire beaucoup trop courte pour atteindre la dégradation dans la plupart des cas [42, 55, 56, 57].

Il convient en outre de mentionner que divers auteurs concluent à l'intérêt d'alliages présentant une fine distribution d'une seconde phase [58, 59]. Ainsi DE GELAS et al. [60] ont montré que les précipités s'oxydent moins vite que le reste de la matrice métallique, en particulier dans le cas des alliages Zr-Cu, Zr-Fe et Zr-Cr.

En définitive, aussi bien les considérations théoriques que les quelques résultats expérimentaux disponibles tendent à montrer qu'un certain empirisme semble inévitable dans la recherche des alliages intéressants, et qu'une exploration systématique s'impose. Remarquons néanmoins que l'on pourrait consentir à une oxydation initiale relativement rapide, pourvu que la pellicule d'oxyde formée reste adhérente, compacte, et devienne ainsi relativement imperméable à long terme.

A titre documentaire, le tableau I donne les solubilités d'un certain nombre d'éléments dans le zirconium [61], les composés intermétalliques connus dans chaque cas [61], ainsi que les écarts entre les rayons ioniques de ces éléments par rapport à celui du zirconium [62], notion dont l'intérêt apparaîtra plus loin.

II - ETUDE DU ZIRCONIUM NON ALLIÉ

Afin d'éprouver les techniques opératoires, et d'obtenir une base de comparaison vis à vis des alliages, quelques essais ont d'abord été effectués sur le zirconium non allié de base.

Les courbes des figures 3 et 4 représentent, en coordonnées logarithmiques, les cinétiques d'oxydation dans le gaz carbonique sous des pressions de 1, 10, 25, 40 et 60 bars, à des températures allant de 400 à 750°C.

Avant transition ou dégradation, ces cinétiques sont sensiblement paraboliques, comme l'explique le tableau II : l'exposant n de la formule : $(\Delta p)^n = kt$ reste en général compris entre 1,8 et 2,2. La variation de pression du gaz oxydant intervient alors d'une

Tableau I - Solubilité maximale de divers éléments dans le zirconium, composés intermétalliques éventuels, rayons neutres et rayons ioniques respectifs [61, 62].

Eléments	Solubilité en phase alpha		Composés intermétalliques connus	Rayon neutre (Å)	Rayon ionique (Å)	Ecart (%) entre les rayons ioniques de l'élément considéré et du zirconium
	% en atomes	% en poids				
Al	10,9	3,2	Zr_3Al , Zr_2Al , Zr_5Al_3 , ... $ZrAl_3$	1,25	0,51 (Al^{3+})	- 35
Au	3,5	7,3	$ZrAu_3$	1,44	1,37 (Au^+)	+ 73
Be	très faible		$ZrBe_{13}$	1,13	0,35 (Be^{2+})	- 55
C			ZrC , $ZrC_2(?)$	0,77	2,60 (C^{4-}) 0,16 (C^{4+})	+ 230 - 80
Ca	très faible			1,96	0,99 (Ca^{2+})	+ 25
Cr	$\sim 1,7$	~ 1	$ZrCr_2$	1,35	0,89 (Cr^{2+}) 0,63 (Cr^{3+})	+ 12 - 20
Cu	0,3	0,2	Zr_2Cu , $ZrCu$, Zr_2Cu_3 , $Zr_2Cu_5(?)$, $ZrCu_3$	1,29	0,96 (Cu^+) 0,72 (Cu^{2+})	+ 22 - 9
Fe	0,33	0,02	$ZrFe_2$, $ZrFe_3$	1,24	0,74 (Fe^{2+}) 0,64 (Fe^{3+})	- 6 - 19
H	6	0,07	(ZrH , ZrH_2	0,53	-	-
Hf	miscible		$ZrHf_2$)	1,66	0,78 (Hf^{4+})	- 1
Mg	faible			1,45	0,66 (Mg^{2+})	- 16
Mn	très faible		$ZrMn_2$	1,50	0,80 (Mn^{2+}) 0,60 (Mn^{4+})	+ 1 - 24
Mo	< 0,2	< 0,2	$ZrMo_2$	1,36	0,70 (Mo^{4+})	- 11
N	4,4	0,7	(ZrN)		1,71 (N^{3-})	+ 116
Nb	6,4	6,5		1,42	0,74 (Nb^{4+}) 0,69 (Nb^{5+})	- 6 - 12
Ni	2	1,3	Zr_2Ni , $ZrNi$, $ZrNi_3$, $ZrNi_4(?)$	1,24	0,69 (Ni^{2+})	- 12
O	29,2	6,75	(ZrO_2)	0,66	1,32 (O^{2-})	+ 67
Pb			Zr_5Pb_3	1,74	1,20 (Pb^{2+}) 0,84 (Pb^{4+})	+ 52 + 6
Pt			$ZrPt_3$	1,38	0,80 (Pt^{2+}) 0,65 (Pt^{4+})	+ 1 - 18
Si	< 0,3	< 0,1	Zr_4Si , Zr_2Si , Zr_5Si_3 , $ZrSi$, $ZrSi_2$	1,17	0,42 (Si^{4+})	- 47
Sn	7	9	Zr_4Sn , $Zr_5Sn_3(?)$, $Zr_3Sn_2(?)$, $ZrSn_2$	1,40	0,93 (Sn^{2+}) 0,71 (Sn^{4+})	+ 18 - 10
Ta	< 1	< 2	Zr_3Ta_2 , $ZrTa$, $ZrTa_2(?)$	1,43	0,68 (Ta^{5+})	- 14
Ti	miscible			1,67	0,94 (Ti^{2+}) 0,68 (Ti^{4+})	+ 19 - 14
V	très faible		ZrV_2	1,31	0,88 (V^{2+}) 0,59 (V^{5+})	+ 11 - 25
W	0,25	0,50	ZrW_2	1,36	0,70 (W^{4+}) 0,62 (W^{6+})	- 11 - 9
Zn			$ZrZn_2$	1,47	0,74 (Zn^{2+})	- 6
Zr				1,60	0,79 (Zr^{4+})	0

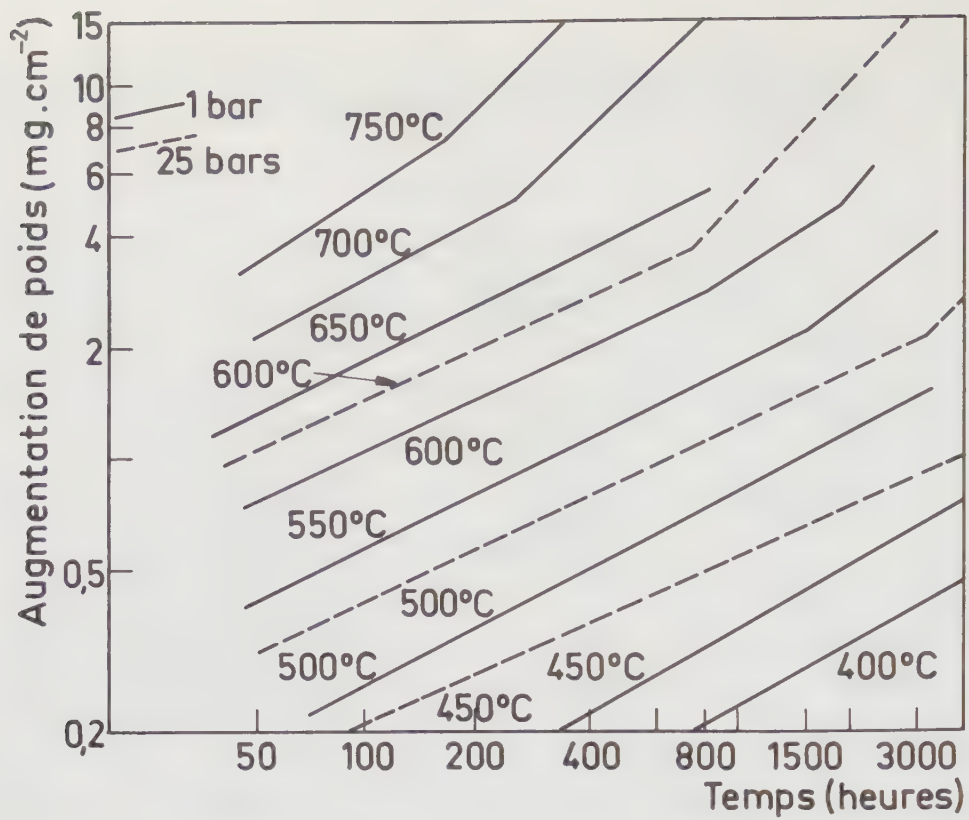


Figure 3 - Cinétiques d'oxydation du zirconium non allié dans le gaz carbonique sous 1 ou 25 bars entre 400 et 750°C.

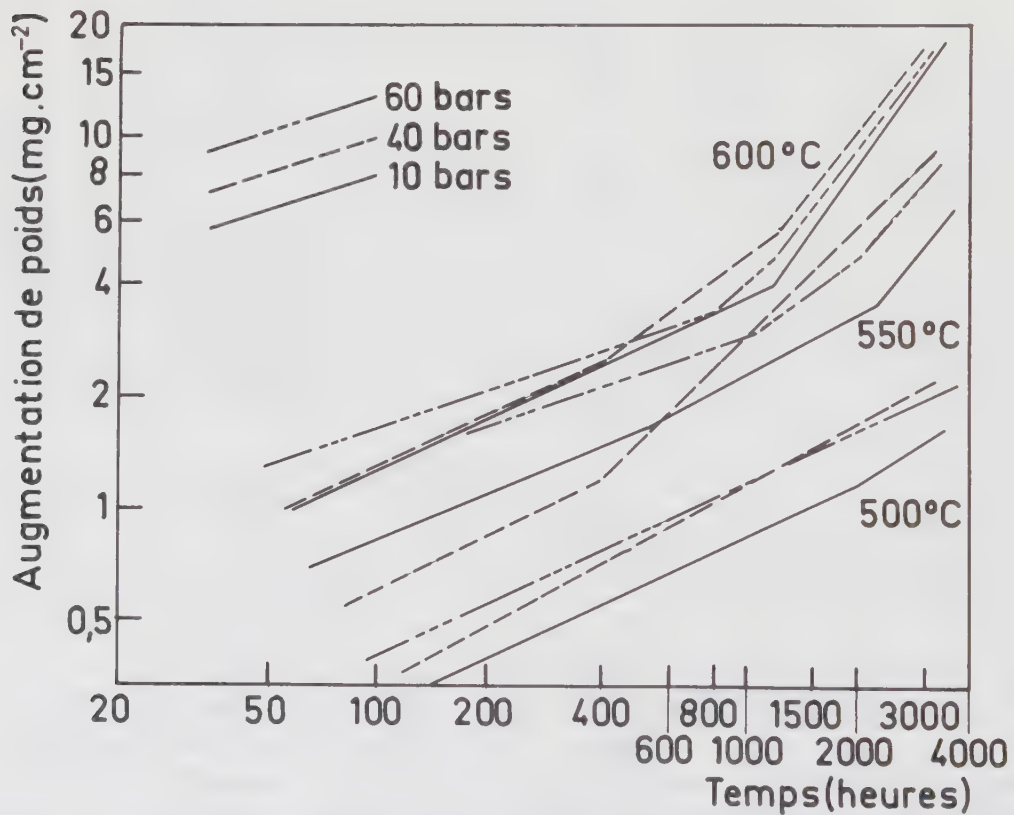


Figure 4 - Cinétiques d'oxydation du zirconium non allié dans le gaz carbonique sous 10, 40 ou 60 bars, à 500, 550 et 600°C.

façon sensible mais faible (fig. 5). Ce fait avait déjà été relevé par d'autres auteurs sous oxygène [29]. D'ailleurs, entre 1 100 et 2 500°C [63], la perméabilité à l'oxygène de la zircone massive a été trouvée proportionnelle à une faible puissance de la pression d'oxygène en présence, soit 1/4.

Plus précisément, on voit (figure 5) que la variation de pression ne modifie pas significativement l'énergie d'activation du processus, toujours de l'ordre de 32 000 kcal/mole, mais agit plutôt sur le coefficient préexponentiel k_0 de l'expression :

$$k_p = k_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right).$$

Ces observations correspondent bien à l'hypothèse selon laquelle l'étape limitante de la réaction doit bien être la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde, dont l'énergie d'activation est du même ordre (soit comprise entre 28 400 et 33 400 cal/mole) [64, 65], et non l'adsorption ou la dissolution superficielle de ce gaz.

A 550°C et au-delà, les courbes présentent une brisure caractéristique du phénomène de dégradation ; la cinétique devient alors linéaire. La durée d'oxydation préalable à la dégradation diminue rapidement lorsque la température s'élève, mais il existe une dispersion assez importante à cet égard entre divers échantillons traités à la même température, surtout lorsque la pression varie (tableau II) (figures 3 et 4). Néanmoins, l'augmentation de poids au point de dégradation croît visiblement avec la température (tableau II).

Dans l'étape linéaire, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus sensible à la pression du gaz, et répond à l'expression suivante (a et b étant des constantes pour une température donnée) (figure 6) :

$$k_1 = a \log p + b$$

Les influences très différentes de la pression dans les étapes parabolique et linéaire témoignent bien du fait que la diffusion n'est plus le processus limitant dans le second cas, le gaz pouvant alors directement accéder au métal par les fissures de l'oxyde.

En effet, les pellicules d'oxyde, toujours constituées de zircone monoclinique, sont initialement assez cohérentes, mais elles se caractérisent rapidement par la présence de nombreuses fissures (figure 7). Les fissures transversales semblent bien prendre naissance à la surface, pour se développer en profondeur et se ramifier longitudinalement (figures 8 et 9). Dans les couches très épaisses correspondant à de très longues durées d'oxydation, il paraît exister plusieurs réseaux de fissures indépendants, chacun ayant vraisemblablement pris naissance pour une épaisseur critique de l'oxyde (figure 9) ; on arrive ainsi à un schéma de fissuration par étapes successives sur lequel nous reviendrons. Entre les zones fissurées, l'oxyde reste très compact et cohérent (figure 8).

A l'aplomb des fissures, se développent des pénétrations d'oxyde spectaculaires, évidemment liées au fait que le gaz corrodant peut accéder directement au métal en ces endroits (figure 7 et 9). En outre l'examen en lumière polarisée révèle que les zones fissurées sont constituées par un oxyde sensiblement distinct, apparaissant en blanc, alors que les zones contigües sont noires (figure 10). De toute évidence, cette évolution traduit l'évolution de l'oxyde vers une composition quasiment stoechiométrique, l'accès de l'oxygène n'étant alors plus limité par la diffusion dans le réseau.

Ces faits montrent en particulier que l'oxyde peut s'accomoder au métal sous-jacent sur une certaine longueur, en restant compact. Il se fissure de part et d'autre, de manière à relâcher les contraintes.

On remarque en outre qu'il existe un léger gradient de dureté dans la pelli-

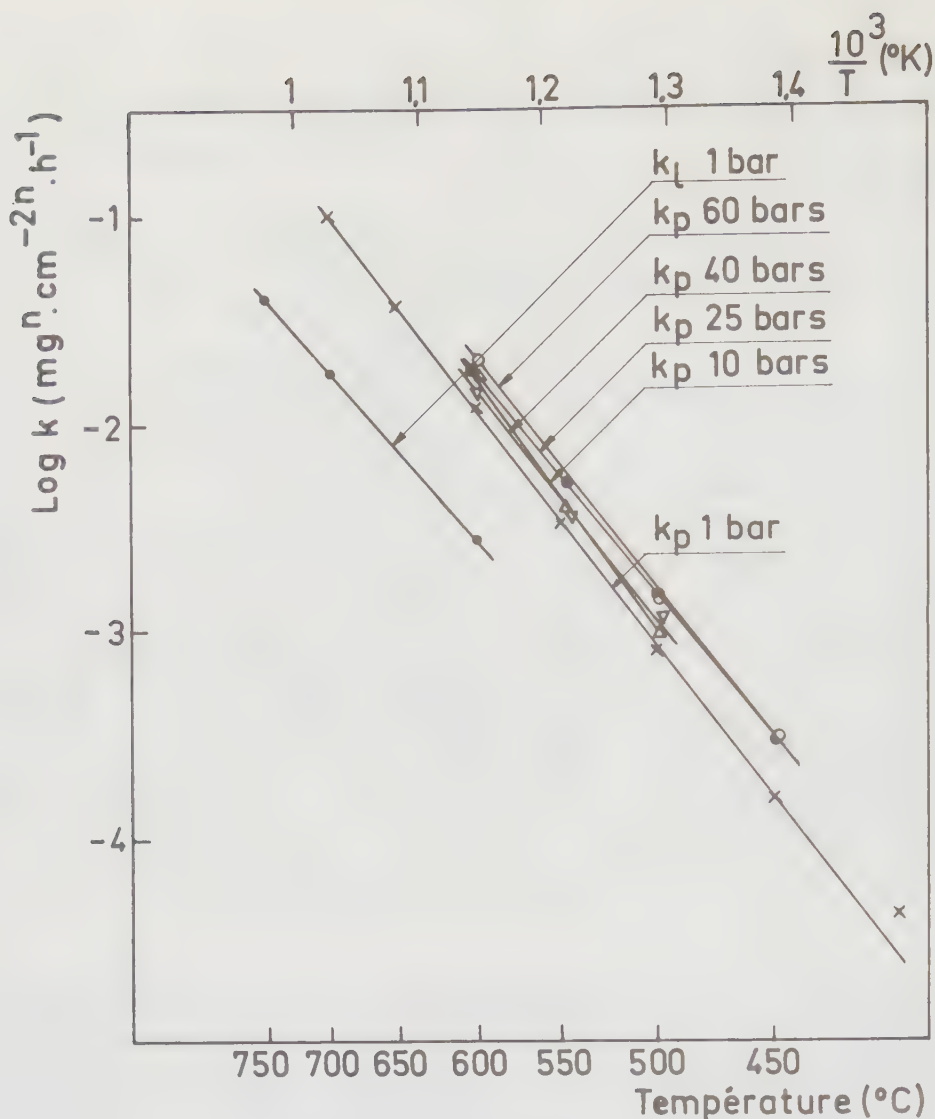


Figure 5 - Oxydation du zirconium non allié dans le gaz carbonique sous 1 ; 10 ; 25 ; 40 ou 60 bars.
 Variation des constantes d'oxydation pseudo-paraboliques k_p (avant dégradation) et linéaire k_l (après dégradation éventuelle) en fonction p de l'inverse de la température absolue, pour les diverses pressions considérées.
 Energie d'activation : $\sim 32\,000$ k cal/mole.

cule, sa surface étant plus dure que la zone voisine de l'interface métal-oxyde. De sorte que le métal enrichi en oxygène immédiatement adjacent est plutôt plus dur que l'oxyde contigu (figure 7).

III - ETUDE DES ALLIAGES

III.1 - Exploration systématique

La liste des divers alliages binaires étudiés est donnée dans le tableau III. Ils correspondent à 65 compositions différentes, obtenues au moyen de 25 éléments d'addition distincts, dont les concentrations ont en général été volontairement limitées à quelques pour

Tableau II - Caractéristiques de l'oxydation du zirconium dans le gaz carbonique sous des pressions comprises entre 1 et 60 bars, à des températures de 350 à 600°C.
 $\Delta p^n \text{ (mg/cm}^2\text{)} = k \cdot t \text{ (heures)}$

Température (°C)	Pression (bars)	Exposant n avant dégradation	Exposant n' après dégradation	Temps jusqu'à dégradation (heures)	Augmentation de poids au point de dégradation (mg/cm ²)	k_p (mg ⁿ .cm ⁻²ⁿ .h ⁻¹)	k_l (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
350	60	2,1				$4,7 \times 10^{-7}$	
400	1	1,9				$5,1 \times 10^{-5}$	
	60	2				$1,0 \times 10^{-5}$	
450	1	1,8				$1,5 \times 10^{-4}$	
	25	2,2				$3,0 \times 10^{-4}$	
	60	2,2				$3,3 \times 10^{-4}$	
500	1	1,9				$8,0 \times 10^{-4}$	
	10	2				$8,2 \times 10^{-4}$	
	25	2,1				$1,4 \times 10^{-3}$	
	40	1,8				$1,5 \times 10^{-3}$	
	60	2,2				$1,4 \times 10^{-3}$	
550	1	2	1,3	1 450	2,3	$3,4 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-4}$
	10	2	1	2 200	3,4	$5,3 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$
	40	2	1	400	1,5	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$
	60	2,3	1	1 100	3,1	$9,0 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$
600	1	2	1	800	2,9	$1,1 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-3}$
	10	2	1	1 150	4,0	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-3}$
	25	2	1	750	3,7	$2,0 \times 10^{-2}$	$5,0 \times 10^{-3}$
	40	2	1	400	2,6	$1,6 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-3}$
	60	2,3	1	800	3,8	$1,8 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-3}$
650	1	2				$3,8 \times 10^{-2}$	
700	1	2	1	250	5,1	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-2}$
750	1	1,6	1	150	7,2		$4,2 \times 10^{-2}$

cent au plus, de façon à ne pas s'écarter outre mesure de la section de capture neutronique du zirconium.

Nous ne reproduisons ici, à titre d'exemples, que les courbes d'oxydation relatives à certains alliages parmi les plus caractéristiques (figures 11, 12, 13, 14 et 15).

En fait, un classement en 4 catégories a été établi selon les critères indiqués dans le tableau IV, et compte tenu de la définition d'un coefficient C traduisant, pour une température donnée, l'influence bénéfique ou néfaste de l'élément d'addition considéré :

$$C = \frac{\text{gain de poids du zirconium de base}}{\text{gain de poids de l'alliage considéré}}$$

Le tableau V montre que très peu d'alliages se classent dans la catégorie I, la seule répondant bien au but recherché. Les alliages à l'aluminium et au silicium donnent lieu à une oxydation catastrophique, en accord avec [50]. Ceux au molybdène s'oxydent nettement plus vite que le zirconium non allié, du moins à 600°C ; il en est de même pour ceux au niobium. D'autres éléments comme le vanadium ou le chrome sont peu efficaces. On doit d'ailleurs remarquer que, dans la catégorie II, se situent essentiellement des alliages à très faibles teneurs en éléments d'addition, dont les effets - bénéfique ou

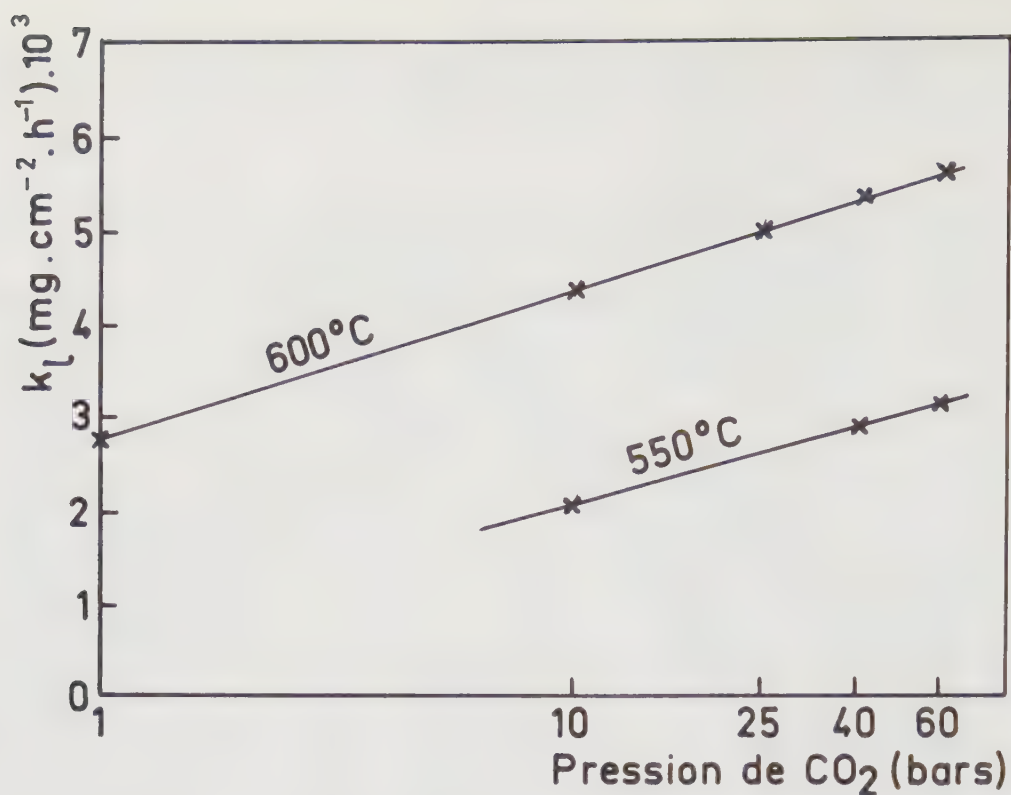


Figure 6 - Représentation de la constante linéaire d'oxydation k_L du zirconium à 550 ou 600°C, en fonction du logarithme de la pression du gaz carbonique.

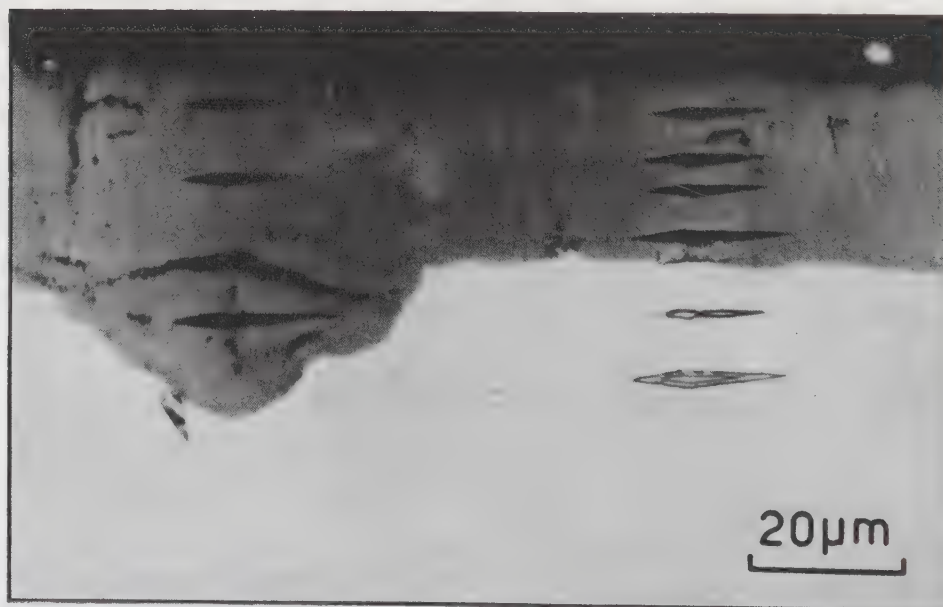


Figure 7 - Coupe micrographique de la couche d'oxyde formée sur le zirconium non allié, et de l'interface métal-oxyde, après une exposition de 930 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars. Empreintes de microdureté sous charge de 25 g.

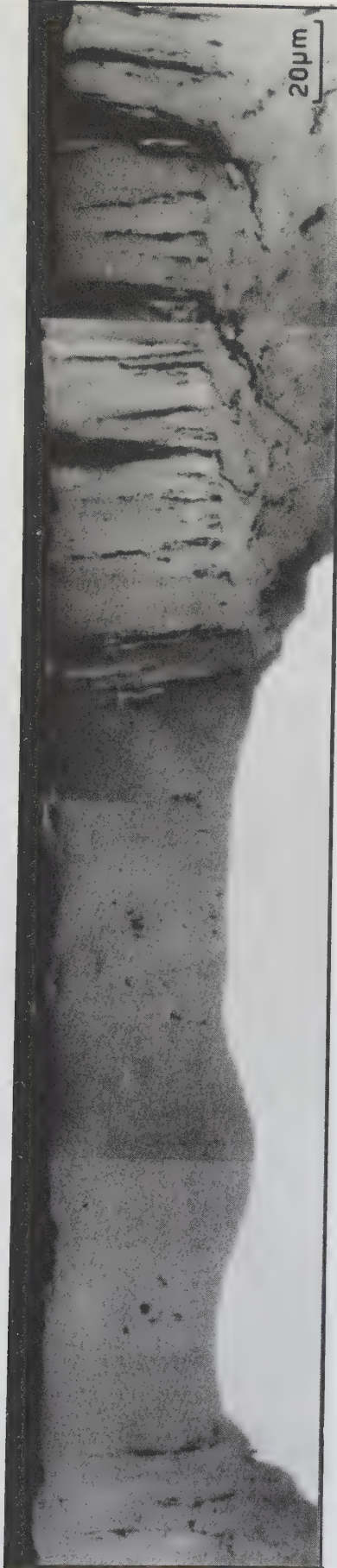


Fig. 8 - Coupe micrographique de la couche d'oxyde formée sur le zirconium non allié après une exposition de 7 000 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars.

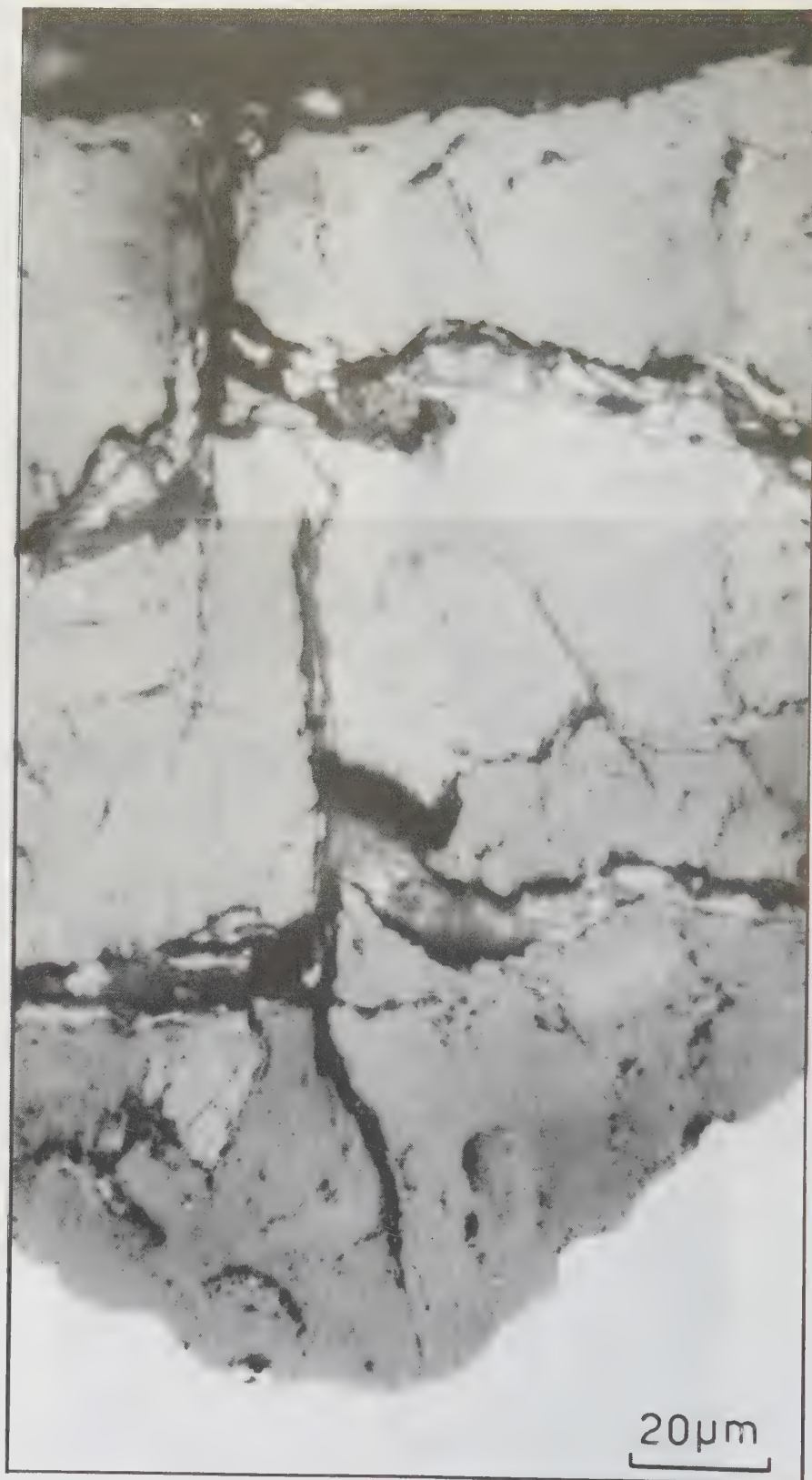


Fig. 9 - Coupe micrographique d'une zone d'oxyde fissurée formée sur le zirconium non allié après une exposition de 7 000 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars.



Fig. 10 - Aspect en lumière polarisée de la coupe d'une couche d'oxyde formée sur le zirconium non allié après une exposition de 7 000 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars.

Tableau III

Liste des alliages binaires étudiés (en % pondéral)

Ag	Al	Au	Be*	Ca	Ce	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Pt	Sb	Si	Ta	Ti	V	W	Y*	Zn
0,05	0,5	0,3	1	0,05	0,5	0,1	0,15	0,5	1	0,3	0,15	0,1	0,5	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	1	0,1	0,1	0,5	0,5
0,5		1		0,1		0,3	1	2,5		1	0,50	0,25	1,5	1		1	0,5	0,5		0,5	0,5	3	1,5
				0,5		0,5	1,6				1	1					1	1,5		2	2	5	
						1	2				5	1,5											
							2,5					3											
							3					5											
							4					10											
							6					15											

* Alliages élaborés sous forme de boutons.

Tableau IV - Critères de classement des alliages

Critères	Catégorie I	Catégorie II	Catégorie III	Catégorie IV
C (500°C)	> 1	> 1	> 1	< 1
C (600°C)	> 1	> 1	< 1	< 1
Cinétique à 500°C	parabolique	parabolique	parabolique, puis rapidement linéaire	très rapidement linéaire
Cinétique à 600°C	parabolique	parabolique, puis linéaire	"	"
Qualité de l'oxyde	adhérent	adhérent jusqu'à 2000 h	fragile	très fragile

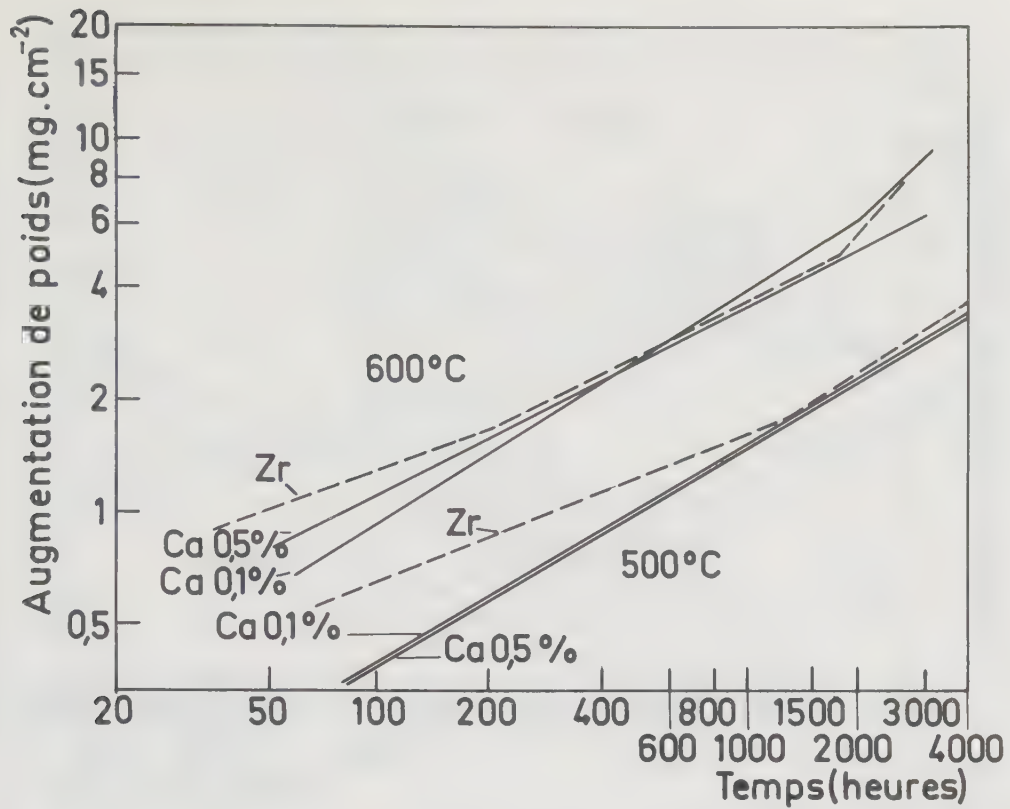


Figure 11 - Cinétiques d'oxydation du zirconium et de ses alliages binaires avec le calcium, dans le gaz carbonique sec sous 25 bars à 500 ou 600°C.

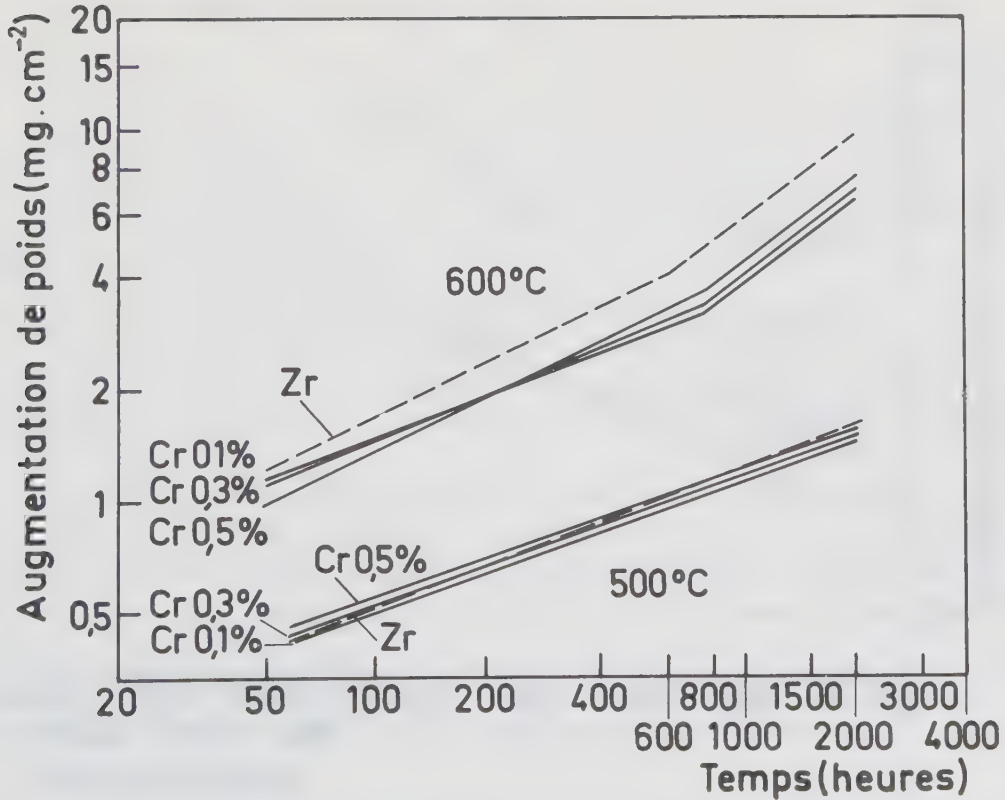


Figure 12 - Cinétiques d'oxydation du zirconium et de ses alliages binaires avec le chrome, dans le gaz carbonique sous 25 bars à 500 ou 600°C.

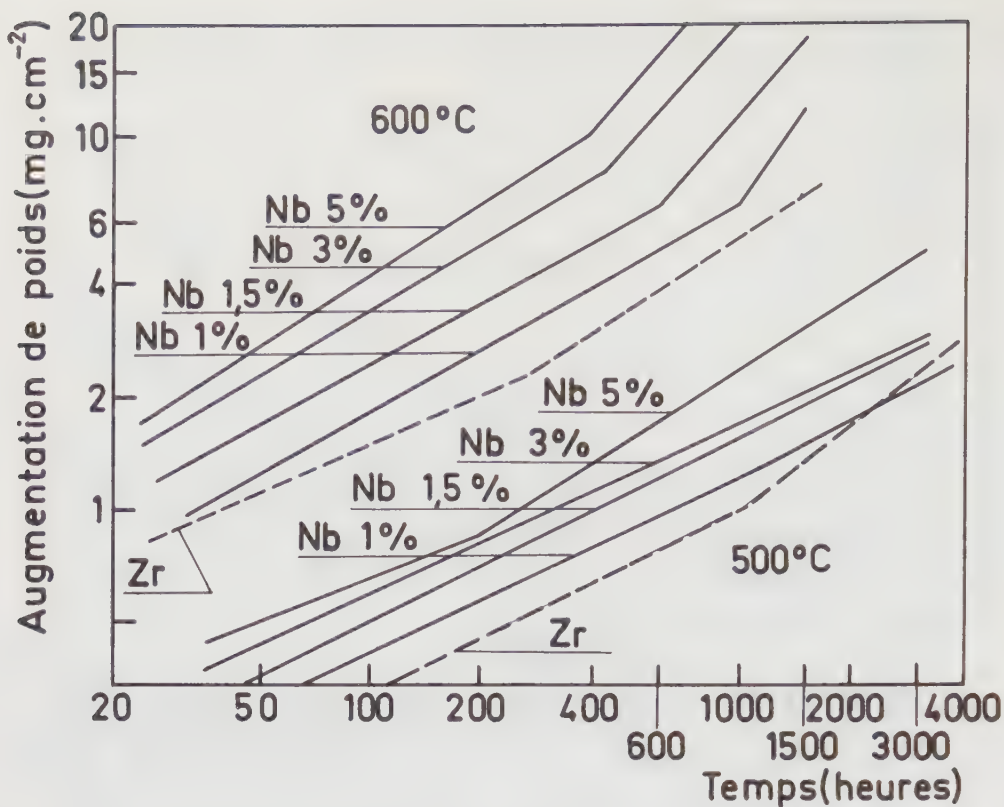


Figure 13 - Cinétiques d'oxydation du zirconium et de ses alliages binaires avec le niobium, dans le gaz carbonique sous 25 bars à 500 ou 600°C.

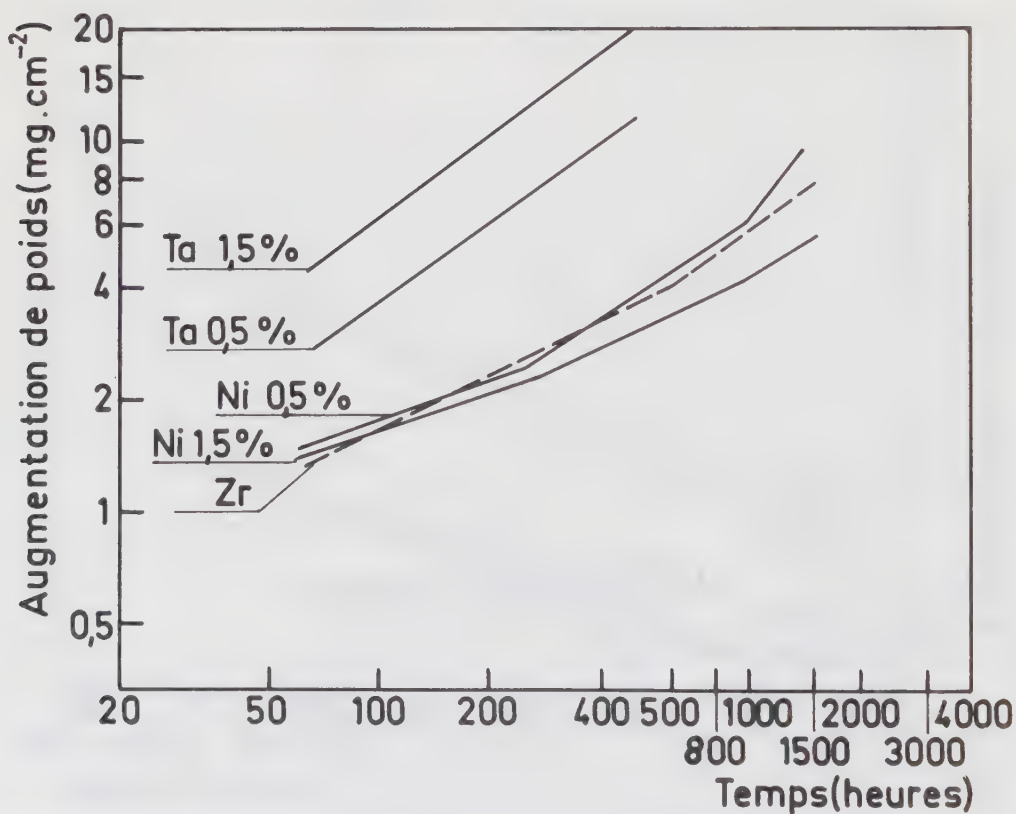


Figure 14 - Cinétiques d'oxydation du zirconium et de ses alliages binaires au nickel ou au tantale, dans le gaz carbonique sous 25 bars à 600°C.

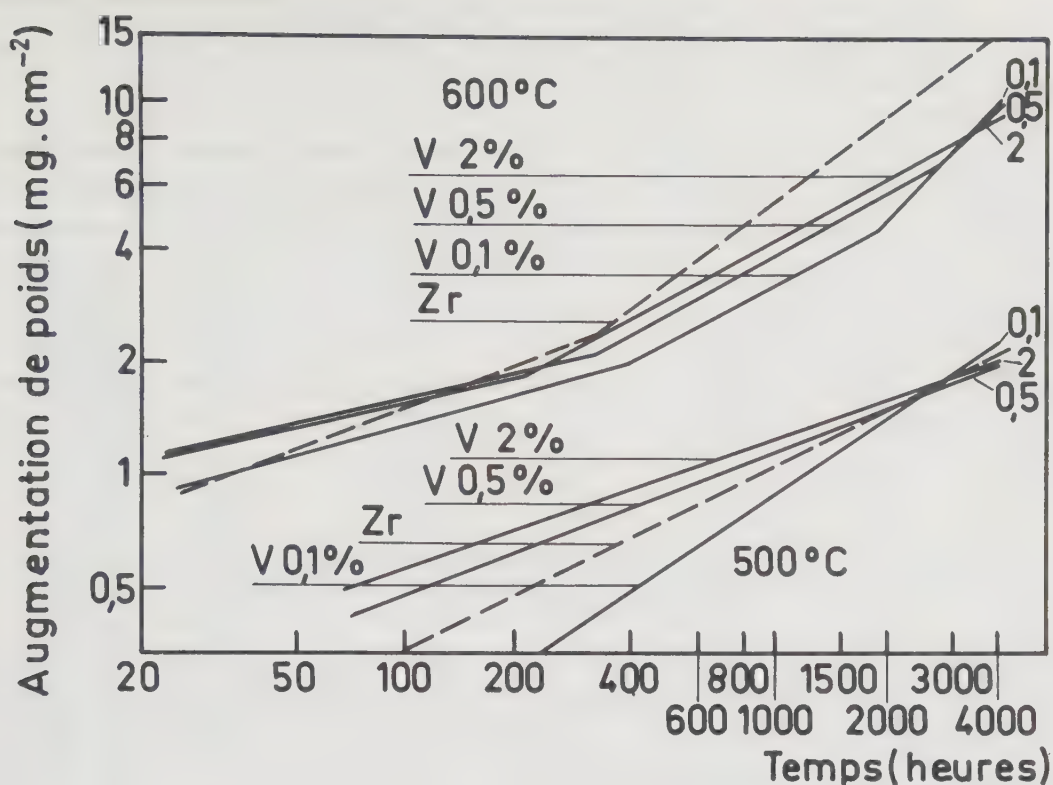


Figure 15 - Cinétiques d'oxydation du zirconium et de ses alliages binaires avec le vanadium dans le gaz carbonique sous 25 bars à 500 ou 600°C.

néfaste - ne peuvent de ce fait se manifester que de façon atténuée.

Parmi les meilleurs alliages, ceux au calcium et au nickel, qui ne se classent dans la 1ère catégorie que pour certaines concentrations particulières (0,5 % Ca et 1,5 % Ni), sont nettement surclassés par ceux au cuivre dont la supériorité est valable dans un large domaine de concentrations (tableau V). Ces derniers alliages ont donc été retenus pour une étude plus approfondie.

A l'exception peut-être du cas du vanadium, ces constatations ne peuvent s'expliquer sur la base de la théorie de WAGNER [45, 46], qui laisserait prévoir un effet bénéfique des éléments d'addition tels que le niobium ou le molybdène dont la valence est supérieure à celle du zirconium, et un effet néfaste des autres éléments à valence plus faible comme le cuivre.

Aussi faut-il dès maintenant considérer que d'autres facteurs interviennent, notamment l'aptitude de certains éléments d'addition à développer des pellicules d'oxyde plus cohérentes, adhérentes et compactes que celles formées sur le zirconium non allié. Il est donc important d'étudier le comportement des éléments d'addition au cours de l'oxydation.

Remarquons auparavant qu'aucun élément d'addition n'a permis d'abaisser de façon notable la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le zirconium.

Tableau V - Classement des alliages binaires de zirconium en 4 catégories d'après leur résistance à l'oxydation dans le gaz carbonique sous 25 bars à 500 ou 600°C. Les concentrations en éléments d'addition sont indiquées en pourcentage pondéral.

Catégorie I	Catégorie II	Catégorie III	Catégorie IV
Ca 0,5	Ca 0,05	Ag 0,05	Ag 0,05
Cr 0,5	Ce 0,5	Be 1	Al 0,5
Cu 1	Cr 0,1	Cr 1	Au 0,3
Cu 1,6	Cr 0,3	Cu 0,15	Au 1
Cu 2	Cu 6	Mn 1	Mo 0,5
Cu 2,5	Mg 1	Mo 0,15	Mo 1
Cu 3	Mn 0,3	Fe 0,5	Mo 5
Cu 4	Pt 0,2	Fe 2,5	Nb 1,5
Ni 1,5	V 0,1	Nb 0,25	Nb 3
	V 0,1	Nb 1	Nb 5
	V 2	W 0,5	Nb 10
	W 2	Y 0,5	Nb 15
			Ni 0,5
			Sb 0,3
			Sb 1
			Si 0,1
			Si 0,5
			Si 1
			Ta 0,2
			Ta 0,5
			Ta 1,5
			V 0,5
			Y 3
			Zn 0,3
			Zn 1

III.2 - Comportement des éléments d'addition au cours de l'oxydation des alliages

Dans quelle mesure tel ou tel élément d'addition entre-t-il dans la zircone issue des alliages, modifiant ainsi plus ou moins ses propriétés, et éventuellement sous quelle forme ?

D'après GREENBANK et HARPER [39], le produit d'oxydation des alliages renfermant moins de 5 % d'élément d'addition est presque toujours constitué de zircone monoclinique, sans apparence d'oxyde étranger. Cela est d'ailleurs en accord avec le fait que la résistance à l'oxydation des alliages binaires n'est supérieure à celle du zirconium que dans certains cas exceptionnels.

A priori les éléments d'addition pourraient se comporter au moins de deux façons. Si leur solubilité dans l'oxyde est plus faible que dans le métal, ils doivent se concentrer à l'interface métal-oxyde et modifier la cinétique de réaction globale ; par contre, s'ils entrent en solution dans l'oxyde, ils peuvent agir sur la vitesse de diffusion de l'oxygène. Il est donc important de distinguer entre les éléments se comportant de l'une ou l'autre façon.

Dans les alliages zirconium-niobium, des traces de zircone cubique semblent se former plus facilement ; mais la présence d'oxyde de niobium reste douteuse, cet élément se présentant plutôt sous forme métallique. Aucun enrichissement en niobium n'a été constaté à l'interface métal-oxyde. Il en est de même pour les alliages zirconium-

aluminium et zirconium-étain, en accord avec [48, 49].

Afin de compléter les rares indications de la littérature [39, 48, 49], quelques couches d'oxyde ont été soumises à des analyses chimiques, et éventuellement à des examens à la microsonde électronique. Le tableau VI, qui rassemble ces données et ces résultats, montre bien que les éléments réactifs, tels que Nb et Al, se dissolvent dans la zirconite en modifiant peu sa structure. Au contraire, des éléments relativement nobles, tels que Cu et Ni, ne se dissolvent qu'en faible partie dans la zirconite.

Ces constatations appellent une remarque importante : ce sont paradoxalement les éléments peu solubles dans la zirconite (Cu, Ni), mais non totalement insolubles, qui tendent à retarder la transition ou la dégradation ; au contraire les éléments relativement solubles favorisent une dégradation prématurée. Or les premiers s'accumulent à l'interface métal-oxyde, phénomène sur lequel nous reviendrons, notamment à propos des alliages zirconium-cuivre.

Tableau VI - Evolution de quelques éléments d'addition au cours de l'oxydation des alliages de zirconium

Eléments d'addition	Ségrégation à l'interface métal-oxyde	Nouvelles phases formées	Solubilité dans la zirconite
Al	non	Oxyde monophasé ($ZrO_2 + Al_2O_3$)	Soluble
Cu	oui	L'excès de cuivre présent sous forme de Zr_2Cu se concentre à l'interface métal-oxyde	Peu soluble dans la zirconite monoclinique
Cr, Fe Mo	non	Inclusions très fines dans l'oxyde	Assez peu solubles
Nb	non	ZrO_2 cubique	Relativement soluble
Ni	oui	Inclusions très fines dans l'oxyde Concentration à l'interface métal-oxyde	Peu soluble
Sn	non	Formation d'une solution solide d'étain dans la zirconite	Soluble jusqu'à 1,4 % au moins

Par ailleurs, dans le cas des éléments d'addition relativement solubles dans la zirconite, on observe une certaine proportionnalité entre leurs concentrations respectives dans le film oxydé et dans l'alliage.

Mais dans tous les cas il n'apparaît pas de variation sensible de concentration moyenne en tiers-élément suivant l'épaisseur de l'oxyde, en particulier avant et après dégradation ou transition. De sorte que la corrosion paraît bien intervenir par une croissance uniforme du film d'oxyde, avec consommation de métal support sans variation de concentration moyenne. Ces faits ont notamment été observés dans les cas des alliages renfermant du zinc, du niobium et du chrome [66].

Cette dernière remarque montre que le mécanisme de diffusion dans le support métallique, observé par WAGNER dans le cas des alliages Ni-Pt [1, 2, 3], n'est

pas à retenir dans le cas de la corrosion des alliages de zirconium. Cela s'explique aisément pour deux raisons ; d'une part, la solubilité de la plupart des éléments dans le zirconium alpha est très faible (tableau I), et d'autre part l'affinité du zirconium pour l'oxygène est le plus souvent très supérieure à celle de l'élément d'addition. Cette faible solubilité conduit à la formation de composés intermétalliques au niveau desquels la concentration en élément d'addition est relativement élevée. Au cours de l'oxydation, la matrice pauvre en élément étranger se transforme en oxyde au niveau de l'interface métal-oxyde qui progresse vers l'intérieur du métal.

Les particules intermétalliques se trouvent alors occluses dans l'oxyde formé ; elles peuvent elles-mêmes s'oxyder puis se dissoudre, ou se dissoudre directement dans la zircone. Les inhomogénéités très souvent observées à la microsonde au sein de l'oxyde indiquent d'ailleurs que les zones de l'alliage riches en élément d'addition, c'est-à-dire les particules de composé intermétallique, ne diffusent pas complètement à travers l'oxyde ; la solution n'est donc pas homogène. Cependant, pour les concentrations envisagées (quelques pour cent au plus), les spectres de diffraction de rayons X ne laissent apparaître aucune phase oxydée autre que la zircone ; on peut donc penser que les variations locales de composition de l'oxyde doivent s'atténuer au cours d'un traitement thermique de longue durée.

CHAPITRE III

LES ALLIAGES ZIRCONIUM-CUIVRE*

I - CONSTITUTION

Le diagramme zirconium-cuivre présente, du côté des compositions riches en zirconium, un eutectoïde à 822°C entre le zirconium et la phase Zr_2Cu (figure 16) [67] [68] ; la concentration en cuivre correspondante est égale à 1,6 % en poids, et la solubilité limite du cuivre dans le zirconium alpha est de l'ordre de 0,2 % seulement.

Les alliages considérés se situent donc dans la zone à deux phases, c'est-à-dire zirconium alpha et composé Zr_2Cu , de part et d'autre de l'eutectoïde. Cependant, comme la transformation bêta $\rightarrow$ alpha du zirconium est martensitique, ces alliages peuvent présenter des aspects micrographiques très variés suivant la nature des traitements thermiques [68, 69].

Ainsi, leur structure micrographique comporte, à l'état corroyé, des précipités de Zr_2Cu ou de phase bêta métastable riche en cuivre, plus ou moins finement dispersés dans la matrice de zirconium. Un recuit sous vide en phase alpha, par exemple pendant 8 heures à 750°C, ne modifie pas sensiblement cette structure ni la taille des grains. Au contraire un traitement en phase bêta, par exemple pendant 1 heure à 1 000°C, et surtout une trempe depuis cette phase, apportent un changement complet (fig. 17 et 18).

L'examen au microscope électronique d'échantillons amincis montre la présence de nodules ovoïdes au sein des alliages. La microdiffraction confirme qu'il s'agit de masses polycristallines de Zr_2Cu . Leur dimension maximale croît avec la teneur en cuivre de l'alliage ; elle se situe généralement entre 1 et 5 microns. Ces nodules s'alignent suivant une texture qui est vraisemblablement celle du laminage, sans rapport apparent avec l'orientation des grains. Ils se soudent les uns aux autres, sous forme de chapelets, lorsque le titre en cuivre atteint ou dépasse 2,5 %.

Cependant la forme des précipités est modifiée par les traitements thermiques. Ainsi, après recuit de l'alliage zircoivre 2,5 pendant 1 heure à 1 000°C sous vide, apparaissent des languettes très allongées. D'autre part, si l'alliage est trempé, ces languettes sont plus minces ($< 100 \text{ \AA}$). Enfin, les nodules sont espacés en moyenne de quelques microns et les languettes de quelques milliers d'angströms seulement.

Il faut également noter que l'oxygène tend à stabiliser la phase alpha du

* Par raison de concision et de commodité, nous avons attribué à ces alliages la dénomination de "zircoivre", suivie d'un nombre indiquant le titre en cuivre.

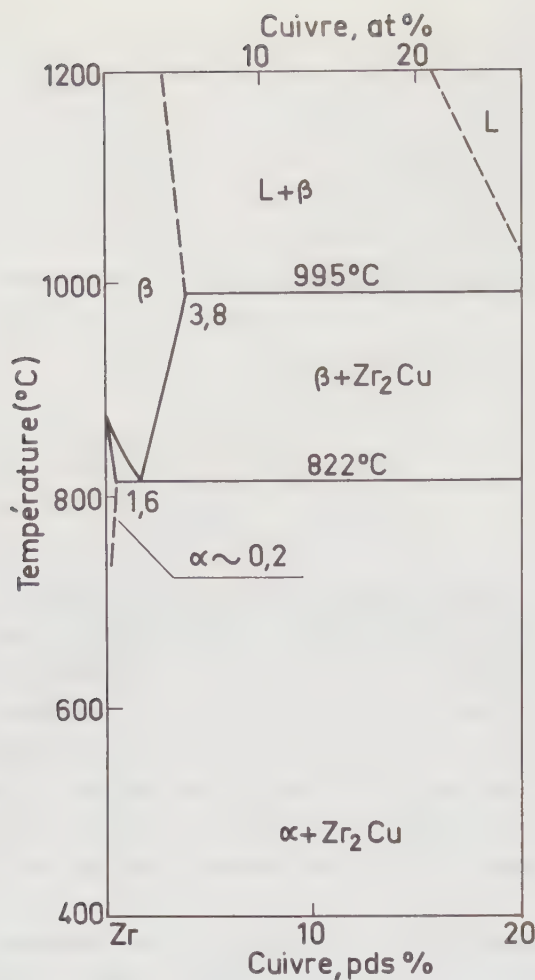


Figure 16 -

Diagramme d'état
zirconium-cuivre.
Alliages riches en
zirconium [67]

zirconium [70] et relève considérablement la température eutectoïde ; d'après AUGUSTSON [71], cette dernière serait supérieure à 900°C pour des alliages vraisemblablement très contaminés en oxygène. Il est par ailleurs possible que l'oxygène déplace les limites de phases du diagramme zirconium-cuivre vers les teneurs plus élevées en cuivre, comme le suggère la comparaison des diagrammes établis par AUGUSTSON [71] et LUNDIN et al. [67]. Quant à l'hydrogène, il tend à stabiliser la phase bêta.

II - PROPRIETES MECANIQUES

En vue d'apprécier l'action du cuivre sur les propriétés mécaniques du zirconium, notamment à chaud, des mesures de microdureté comparatives ont été effectuées sur le zirconium non allié et les alliages zircuivre à diverses concentrations en cuivre. Nous verrons en effet que les propriétés mécaniques du support prennent une part importante dans l'interprétation des phénomènes d'oxydation.

Un microduromètre Nikon, permettant d'opérer à haute température et sous un vide de 10^{-5} torr, suffisant pour éviter toute oxydation notable du zirconium pendant les mesures, a été utilisé dans ce but.

Les figures 19 et 20 matérialisent les résultats obtenus entre la température ambiante et 800°C. On constate les faits suivants :

- la différence entre le zirconium Kroll et le zirconium Van Arkel est peu significative, ce qui montre que le degré de pureté du métal intervient peu à cet égard.

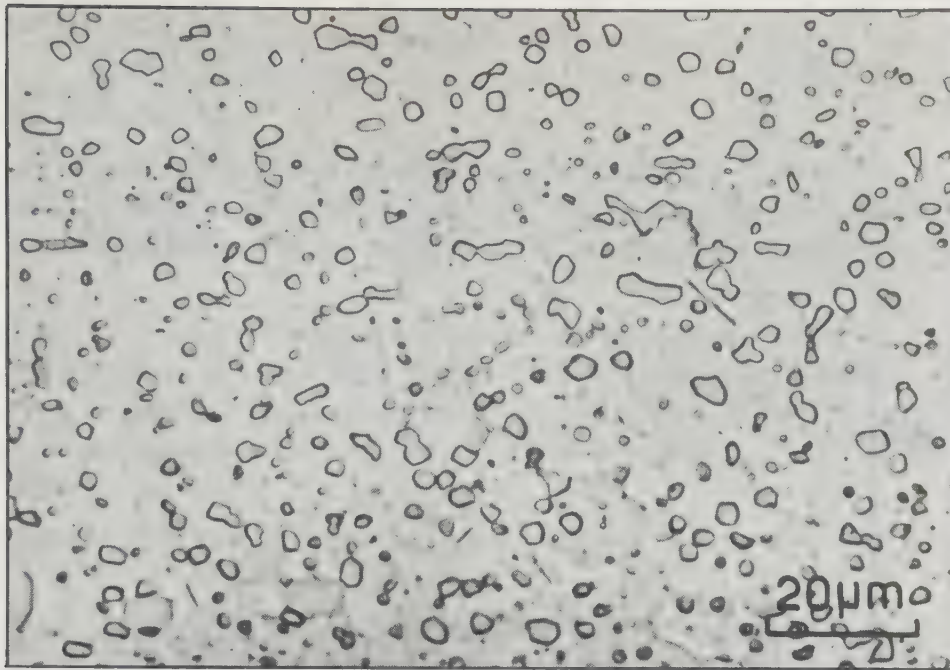


Fig. 17 - Structure micrographique de l'alliage zirconium-cuivre à 2,5 pour cent de cuivre en poids, après recuit à 750 °C pendant 8 heures

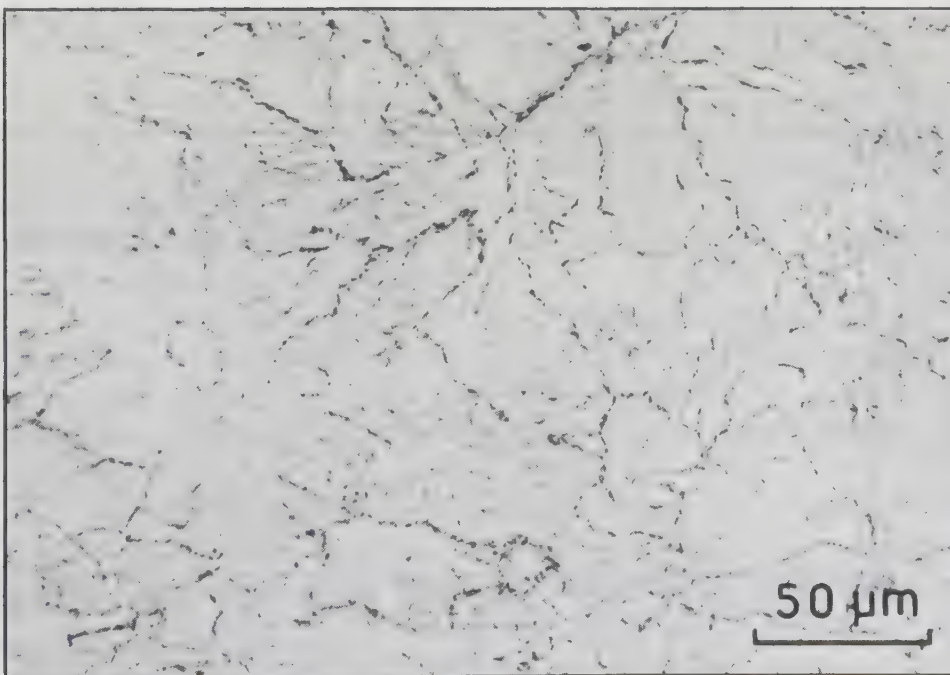


Fig. 18 - Structure micrographique de l'alliage zirconium-cuivre à 1,6 pour cent de cuivre en poids, après trempe à l'huile depuis 1 050 °C et revenu à 700 °C

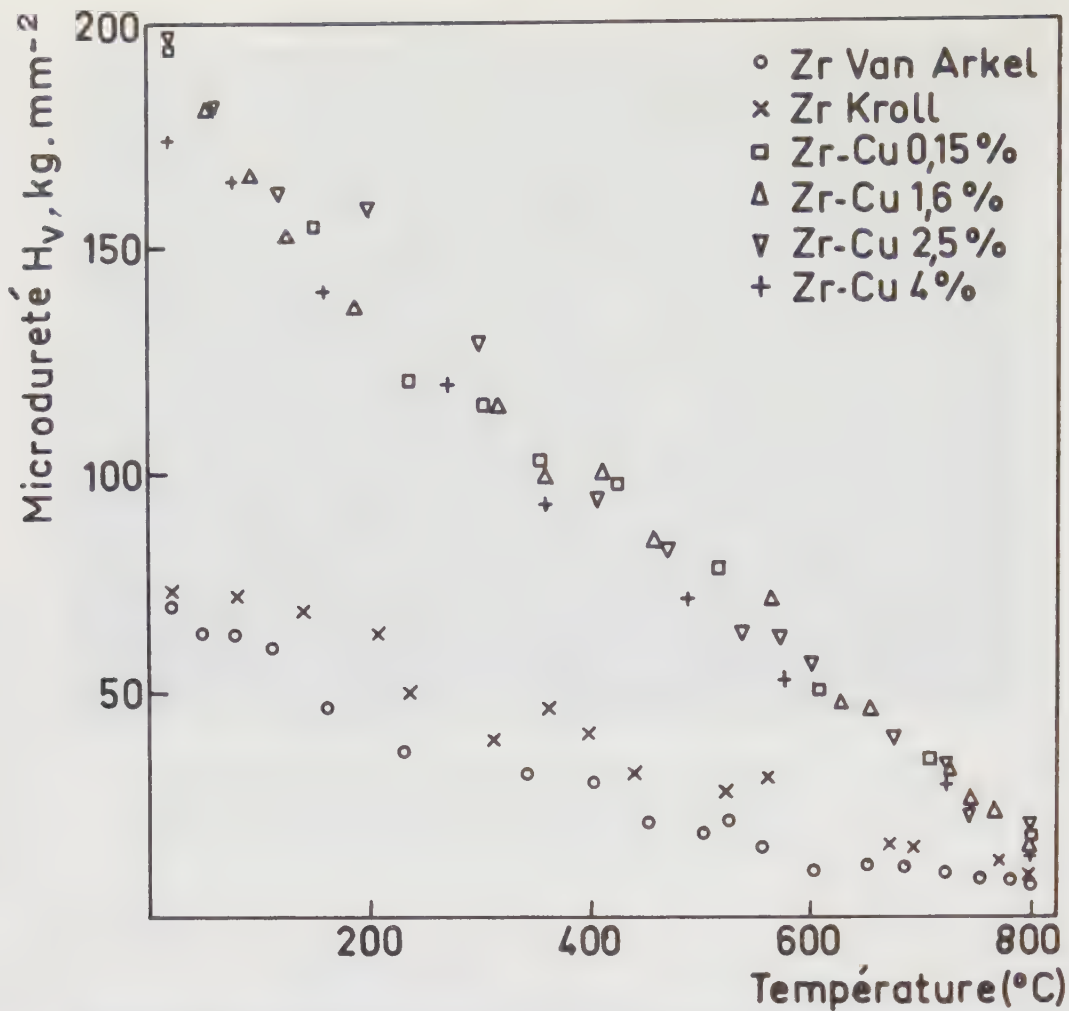


Figure 19 - Variation de la microdureté de deux qualités de zirconium et des alliages zirconium-cuivre, en fonction de la température.

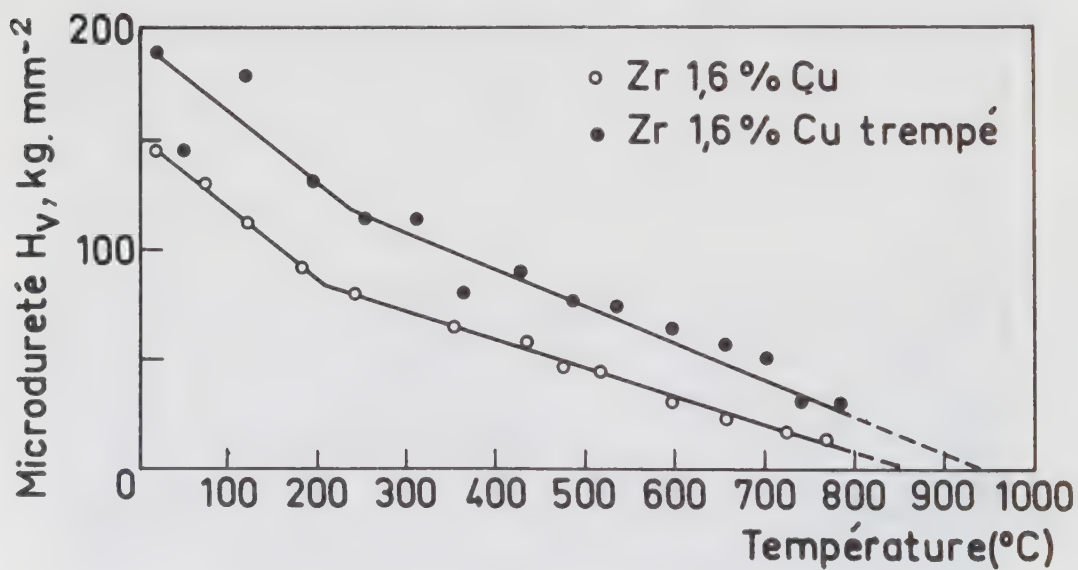


Figure 20 - Variation de la microdureté de l'alliage Zr-1,6 % Cu en fonction de la température. Influence du traitement de trempe préalable.

- dès la concentration de 0,15 %, voisine de sa limite de solubilité en phase solide, l'addition de cuivre provoque un durcissement important du zirconium. En d'autres termes, l'alliage à 0,15 % de cuivre est déjà nettement plus dur que le zirconium de base, du moins à la température ambiante.
- les concentrations plus importantes en cuivre, soit jusqu'à 4 % en poids, ne modifient pas sensiblement le résultat précédent. On doit en conclure que seul le cuivre en solution solide agit sur la microdureté et non les précipités de Zr_2Cu , du moins avec la méthode utilisée,
- la différence de microdureté entre le zirconium et les alliages zircoivre s'amenuise progressivement lorsque la température s'élève. De sorte qu'encore notable à 600 ou même 700°C (domaine de températures le plus souvent considéré dans la présente étude, car correspondant aux possibilités d'utilisation pratique de ces alliages), elle s'annule aux environs de 850°C (figure 19).
- les alliages trempés sont nettement plus durs que les alliages simplement recuits (figure 20).

Bien que ne pouvant fournir que des indications qualitatives à cet égard, ces mesures laissent prévoir que la résistance au fluage de la solution solide zirconium-cuivre est déjà nettement supérieure à celle du zirconium. Il est probable que la technique de microdureté utilisée ne permet pas d'apprécier l'effet des précipités de Zr_2Cu , trop fins pour être pris en compte, mais que ces derniers augmentent encore la résistance au fluage des alliages, et ce d'autant plus qu'ils sont plus nombreux, c'est-à-dire que les alliages sont plus riches en cuivre. Cela a effectivement été confirmé lors d'essais de fluage spécifiques [72].

III - COMPORTEMENT A L'OXYDATION

III.1 - Influence de la concentration en cuivre sur les caractères de l'oxydation

Les courbes de la figure 21 représentent, en coordonnées logarithmiques, les cinétiques d'oxydation du zirconium et des alliages à 1 ; 1,6 ; 2,5 ; 3 et 4 % de cuivre en poids. Les valeurs de l'exposant n sont consignées dans le tableau VII. On voit qu'il s'agit de cinétiques pseudo-paraboliques.

La concentration de 1 % de cuivre apparaît immédiatement peu efficace. Pour les concentrations plus élevées, soit entre 1,6 et 3 % de cuivre, le taux d'oxydation diminue sensiblement régulièrement. Cependant les courbes relatives aux alliages à 1 et 1,6 % présentent une transition au-delà de 5 000 heures, qui disparaît lorsque le niveau de 2,5 % est atteint.

La figure 22 montre, dans la représentation d'Arrhénius, la variation de la constante parabolique d'oxydation k_p en fonction de la température, pour les divers alliages. Les valeurs des énergies d'activation correspondantes sont indiquées dans le tableau VIII. On constate que cette caractéristique, supérieure à 36 000 calories par mole dans le cas de l'alliage à 1 % de cuivre, diminue jusqu'à 17 000 calories par mole dans le cas de l'alliage à 4 % de cuivre (fig. 23).

Dès 600°C, le zircoivre 2,5 présente une certaine supériorité sur le zircoivre 1,6, aux deux points de vue de l'épaisseur et de la compacité de la couche d'oxyde formée, ce qui montre bien l'interdépendance entre ces deux notions ; la tendance à la

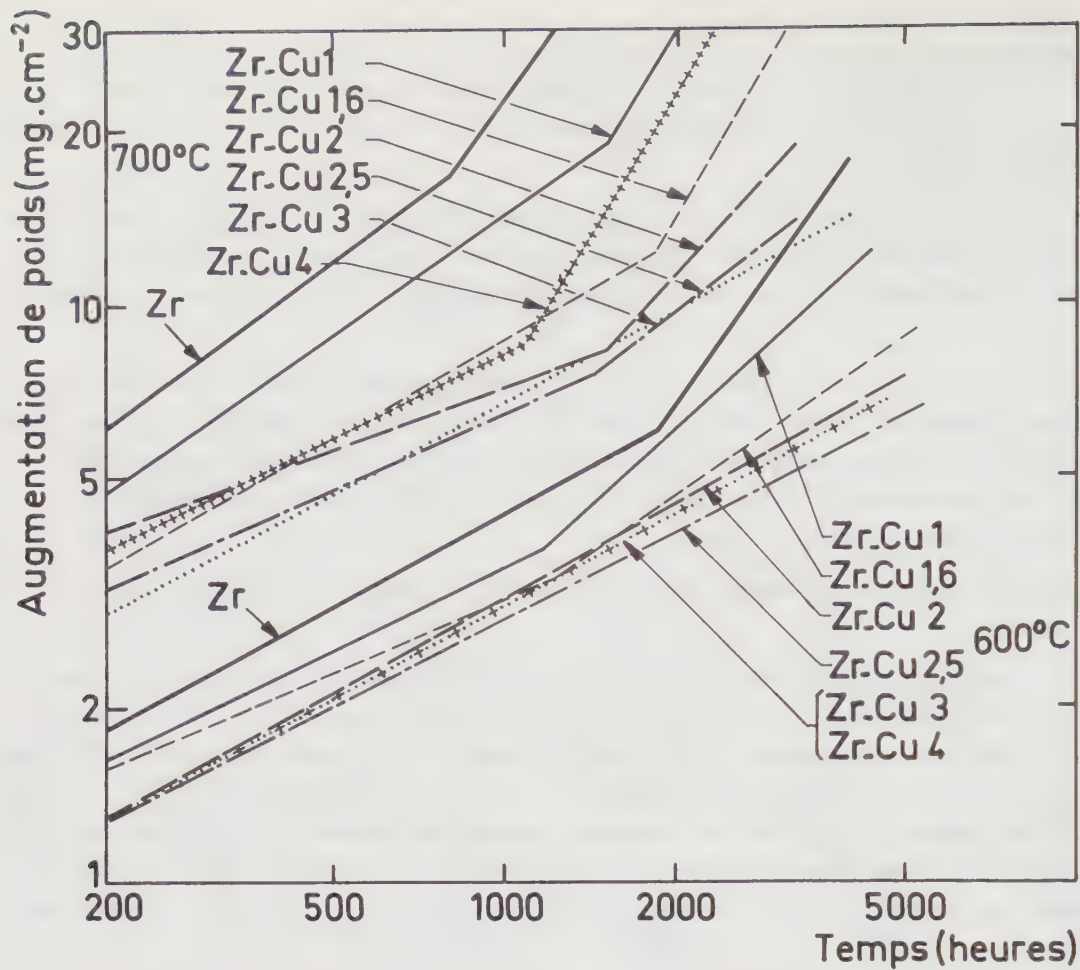


Figure 21 - Cinétiques d'oxydation des alliages zirconium-cuivre dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars à 600 ou 700°C.

Tableau VII - Valeurs de l'exposant n relatif aux cinétiques d'oxydation des alliages zircoivre dans le gaz carbonique sous pression de 60 bars à diverses températures, avant transition éventuelle.

Métal ou alliage	300	500	550	600	650	700
Zirconium		2,6	2,5	2,2	1,9	1,5
Zr-1,6 % Cu	2,1	2,9	3,0	2,4	2,3	1,7
Zr-2 % Cu	2,0			2,3		2,7
Zr-2,5 % Cu		3	2,4	2,0	2,3	2,2
Zr-3 % Cu				1,9		2,0
Zr-4 % Cu		3,3	2,1	1,9		2,2

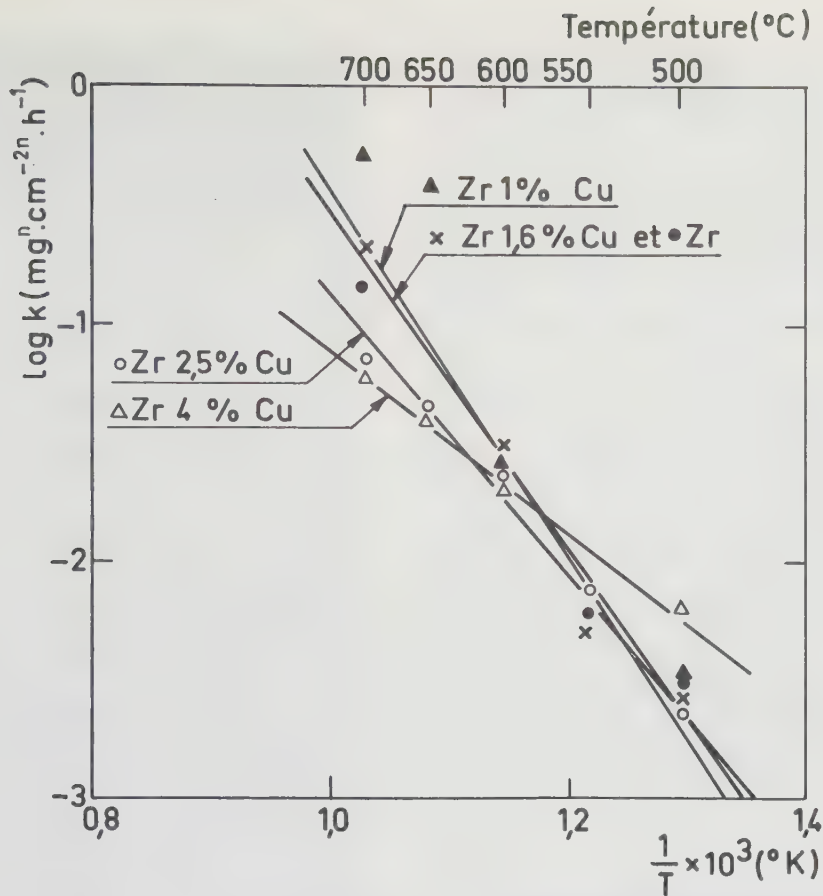


Figure 22 - Alliages zirconium-cuivre. Variation de la constante d'oxydation pseudo-parabolique k_p de chacun des alliages en fonction de l'inverse de la température p absolue.

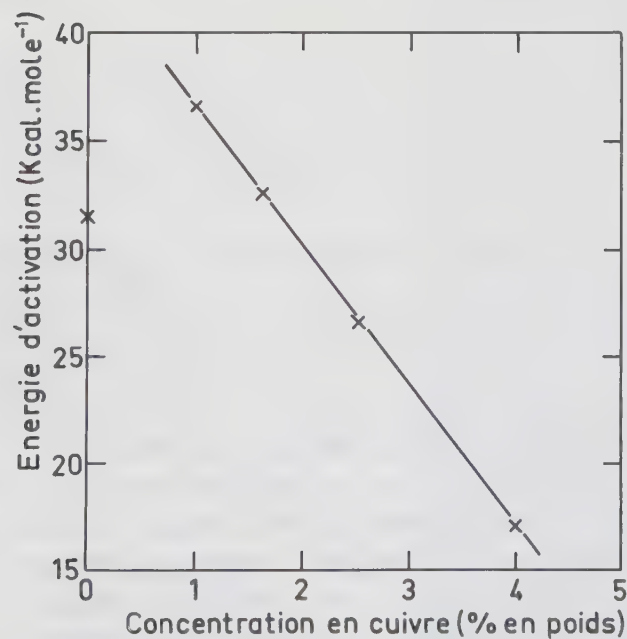


Figure 23 - Variation de l'énergie d'activation du processus global d'oxydation des alliages zirconium-cuivre dans le gaz carbonique sous pression de 60 bars, en fonction de leur concentration en cuivre.

Tableau VIII - Energies d'activation (en calories par mole) caractérisant l'oxydation des alliages zircuivre dans le gaz carbonique sous 60 bars

Zirconium	Zircuivre 1 %	Zircuivre 1,6 %	Zircuivre 2,5 %	Zircuivre 4 %
31 600	36 600	32 500	25 300	17 100

fissuration est d'ailleurs plus prononcée dans le cas de l'alliage le moins chargé (figures 24 et 25), tout en restant bien inférieure à celle du zirconium non allié (figure 26). A 650°C, et surtout à 700°C, la fissuration prend de l'importance, le zircuivre 1,6 étant toujours plus affecté sur le zircuivre 2,5 ; de sorte que la différence entre ces deux alliages s'affirme. Quant à l'alliage le plus chargé (à 4 % de cuivre), sa tenue à 700°C est moins favorable, surtout par suite d'une tendance à la desquamation de son oxyde.

Compte tenu du fait qu'il y a intérêt à limiter la concentration en cuivre pour des raisons neutroniques, on peut donc considérer que l'alliage à 2,5 % constitue un optimum, d'autant que les alliages plus chargés se sont avérés d'élaboration relativement délicate. Il reste néanmoins intéressant de considérer à titre comparatif l'alliage eutectoïde, soit titrant précisément 1,6 % de cuivre. Ces deux alliages ont donc été étudiés de façon plus approfondie.

III.2 - Diffusion de l'oxygène dans la phase métallique

L'oxygène, qui diffuse à travers la couche d'oxyde par migration de lacunes anioniques, diffuse aussi en partie dans l'alliage sous-jacent, en donnant naissance à une solution d'insertion [24, 37, 73, 74]. Il en résulte un durcissement de l'alliage sur une certaine épaisseur, mis en évidence par la variation des dimensions des empreintes de microdureté Vickers (figures 24 et 25).

L'importance de ce phénomène est analogue dans le zirconium et les alliages zirconium-cuivre, de sorte que l'addition de cuivre a peu d'effet à cet égard (figures 24, 25 et 26). La profondeur d'alliage intéressée est même largement supérieure à l'épaisseur d'oxyde formé simultanément, mesurée en dehors des zones fissurées, comme le montre la figure 27.

A 600°C, les courbes représentant la microdureté en fonction de $x\sqrt{t}$ (x étant la distance à l'interface métal-gaz initial et t le temps) présentent, comme dans le cas du zirconium non allié, l'allure classique des courbes de diffusion (figure 29). On remarque en outre que les points relatifs à des durées d'essai différentes se placent sensiblement sur une courbe commune, ce qui indique que le phénomène suit bien une loi en $x/\sqrt{D_2 t}$, D_2 étant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal. *

Par contre, à 700°C, ces courbes présentent dès 500 heures un net palier correspondant à une valeur de microdureté H_V (sous charge de 50 g) comprise entre 550 et 650 ; la représentation simple en fonction de x permet de distinguer les courbes relatives à des durées différentes (figure 30). Il a été montré par ailleurs, dans le cas du zirconium, que ce palier ne correspond pas à une concentration uniforme en oxygène, mais à une anomalie de dureté des solutions solides zirconium-oxygène [37] qui dépend d'ailleurs de la durée d'oxydation (figure 30).

* Voir page 38

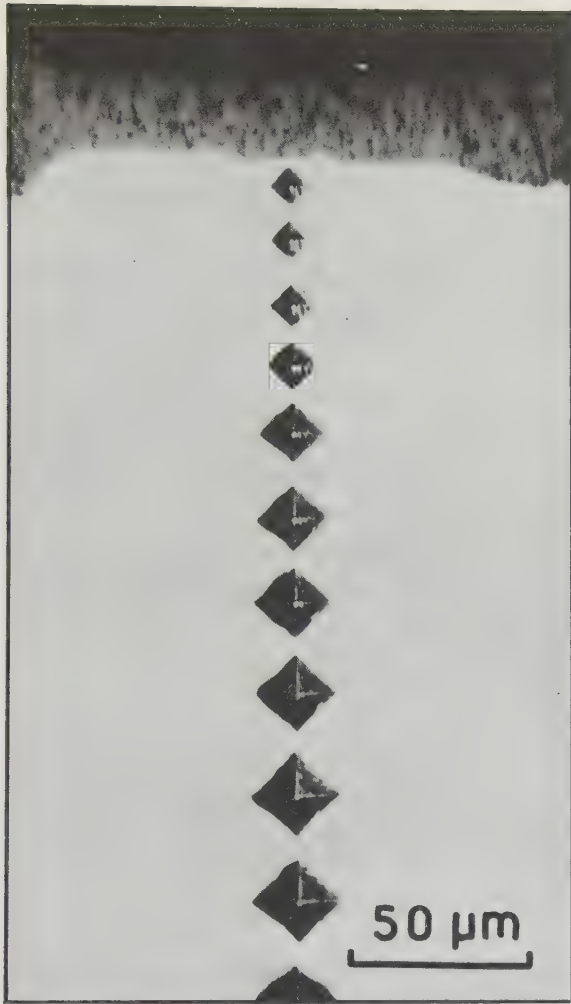


Figure 24 -

Vue en coupe de la couche d'oxyde et de la zone métallique sous-jacente, après traitement de l'alliage zircuivre 2,5 pendant 3 300 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars. Empreintes de microdureté Vickers sous charge de 50 g.

Figure 25 -

Vue en coupe de la couche d'oxyde et de la zone métallique sous-jacente, après traitement de l'alliage zircuivre 2,5 pendant 3 300 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars. Empreintes de microdureté Vickers sous charge de 50 g.

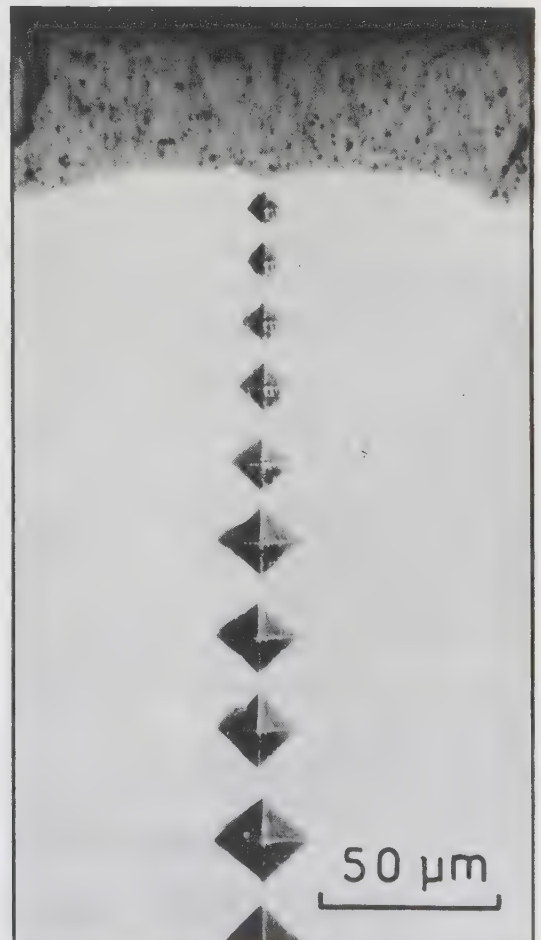




Figure 26 -

Vue en coupe de la couche d'oxyde et de la zone métallique sous-jacente, après traitement du zirconium non allié pendant 3 300 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars. Empreintes de microdureté Vickers sous charge de 50 g.

L'épaisseur de la zone contaminée en oxygène continue à augmenter à long terme (figure 26) ; pour le zircuivre 2,5, elle atteint 400 microns après 3 000 heures à 700°C, alors que l'épaisseur de la couche d'oxyde proprement dite n'est encore que d'environ 40 microns.

* En effet, la solution de l'équation de Fick pour un milieu semi-infini, avec interface maintenu à concentration constante, est donnée par :

$$\frac{C_2(x) - C_2(-\infty)}{C_2(X_2) - C_2(-\infty)} = 1 - \operatorname{erf} \frac{|x|}{2\sqrt{D_2 t}},$$

$C_2(x)$ étant la concentration en oxygène dans le métal en un point situé à la distance x de l'interface initial, $C_2(X_2)$ la concentration en oxygène dans le métal saturé en équilibre avec l'oxyde à l'interface métal-oxyde, et $C_2(-\infty)$ la concentration en oxygène dans le métal initial.

On rappelle également que :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta, \quad \text{avec } \eta = \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}$$

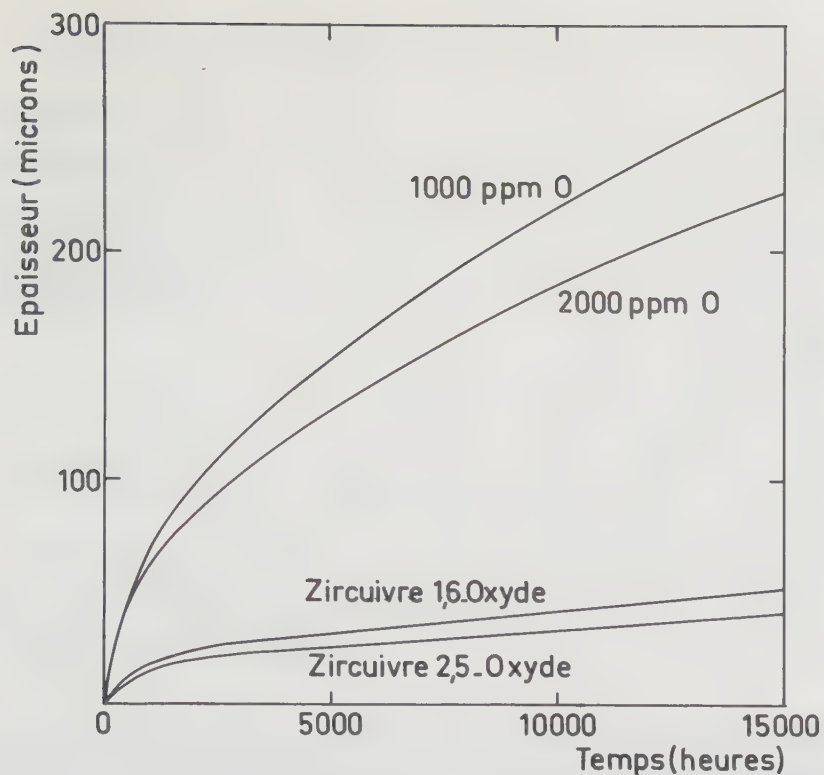


Figure 27 - Epaisseurs respectives de la couche d'oxyde et de la zone métallique enrichie en oxygène, en fonction de la durée d'oxydation des alliages Zr-1,6 % Cu et Zr-2,5 % Cu, dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars à 600°C.

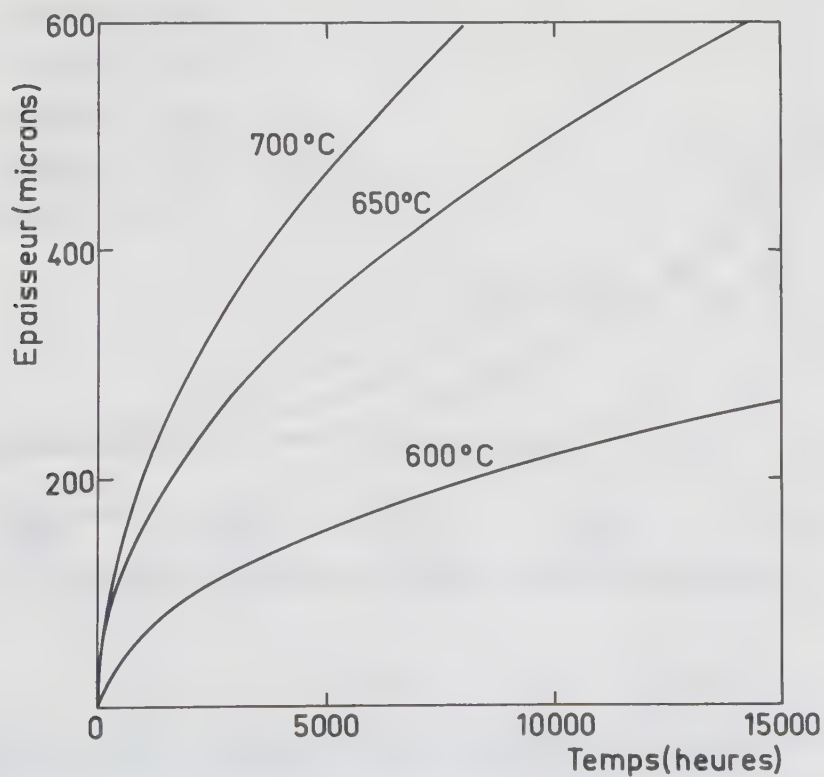


Figure 28 - Epaisseur de la zone métallique contaminée par l'oxygène (> 1 000 ppm O) lors de l'oxydation de l'alliage Zr-1,6 % Cu dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars à 600, 650 et 700°C.

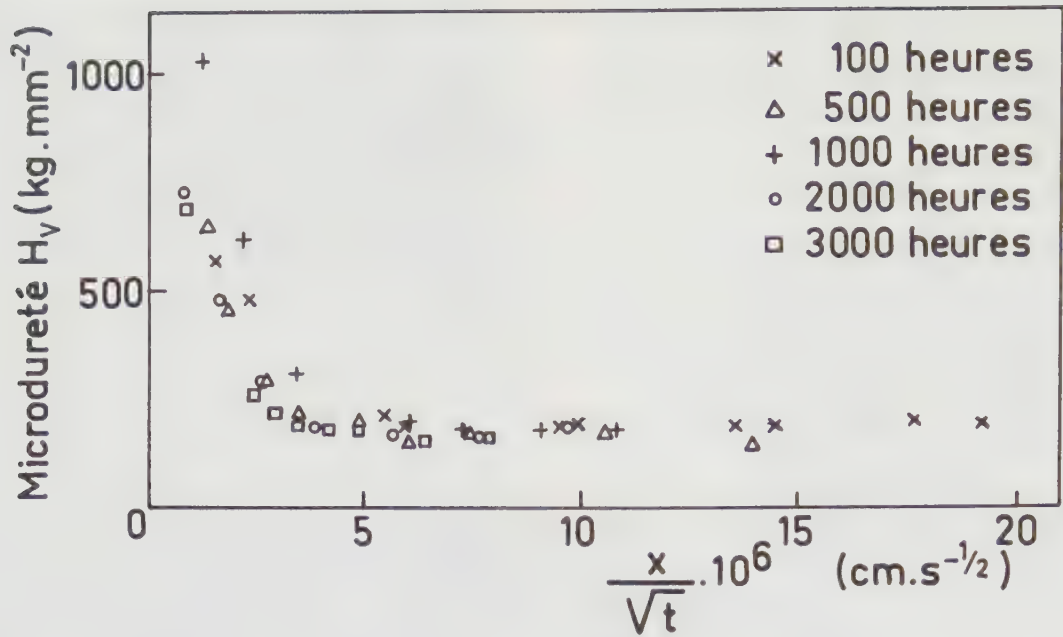
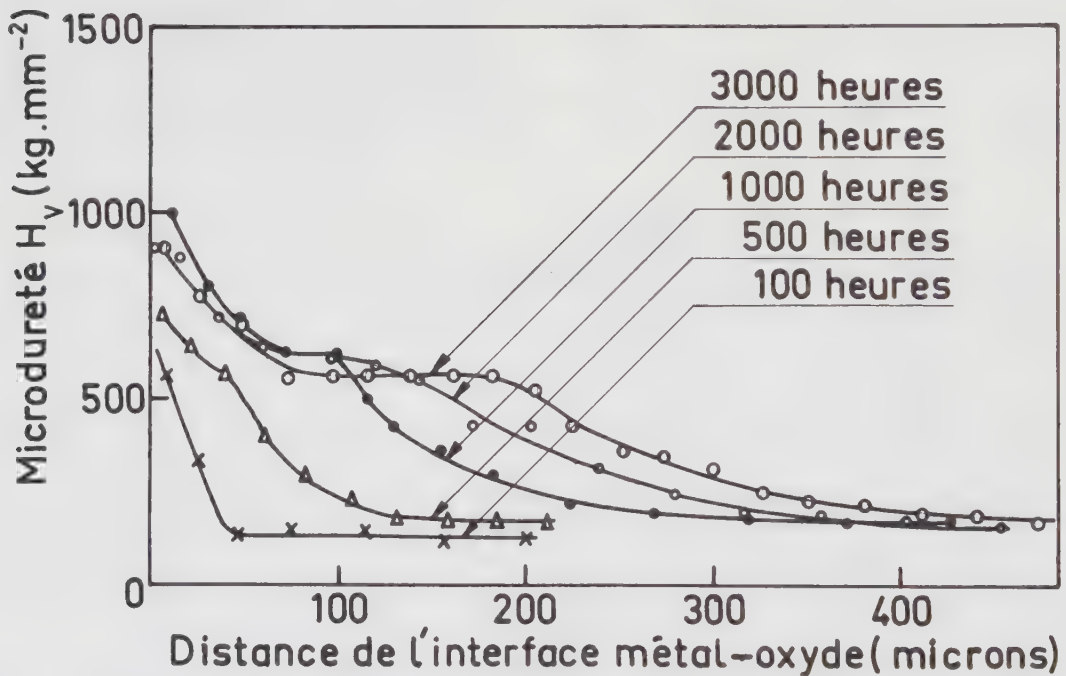


Figure 29 - Variation de la microdureté (sous charge de 50 g) de l'alliage Zr-2,5 % Cu, dans la zone de diffusion de l'oxygène, en fonction de $x/\sqrt{t}$ (x étant la distance de l'empreinte par rapport à l'interface initial). Oxydation à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars pendant des durées de 100, 500, 1 000, 2 000 ou 3 000 heures.



Distance de l'interface métal-oxyde (microns).

Figure 30 - Variation de la microdureté (sous charge de 50 g) de l'alliage Zr-2,5 % Cu en fonction de la profondeur, dans la zone de diffusion de l'oxygène. Oxydation à 700°C dans le gaz carbonique sous 60 bars pendant des durées de 100, 500, 1 000, 2 000 ou 3 000 heures.

III.3 - Détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et les alliages zircuivre

Dans le cas du zirconium non allié, la connaissance des augmentations de poids globales et des épaisseurs des couches d'oxyde correspondantes a permis la détermination mathématique des coefficients de diffusion apparents de l'oxygène dans le zirconium et la zircone [7, 75], en supposant qu'ils ne varient pas notablement avec la concentration, hypothèse acceptable en pratique, sauf pour les très fortes concentrations en oxygène [76, 77].

L'extension de ce traitement au cas des alliages zirconium-cuivre présentement considérés fait appel aux hypothèses supplémentaires suivantes :

- la zircone en équilibre avec le gaz carbonique sous pression a la même concentration en oxygène que la zircone en équilibre avec ce même gaz sous la pression atmosphérique,
- le coefficient d'expansion, ou rapport entre les volumes spécifiques de l'oxyde et du métal, est peu modifié par la présence de cuivre, et reste égal à 1,50,
- ni la densité de l'oxyde, ni les concentrations aux interfaces ne sont sensiblement changées par l'addition de cuivre, du moins jusqu'à 4 % en poids.

Les résultats de ce traitement mathématique, limité à des échantillons traités pendant 100 heures à 600 et 700°C, durée suffisamment courte pour que l'enrichissement en cuivre de l'interface métal-oxyde reste négligeable, sont rassemblés dans le tableau IX, D_1 et D_2 étant respectivement les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone et dans la phase métallique.

Tableau IX - Coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone (D_1) et dans la phase métallique (D_2)

Métal ou alliage	600°C		700°C	
	$D_1 \times 10^{10}$ (cm ² . s ⁻¹)	$D_2 \times 10^{12}$ (cm ² . s ⁻¹)	$D_1 \times 10^{10}$ (cm ² . s ⁻¹)	$D_2 \times 10^{11}$ (cm ² . s ⁻¹)
Zr non allié	1,0	1,1	2,1	2,0
Zr-1 % Cu	0,50	1,1	1,3	1,3
Zr-1,6 % Cu	0,48	0,85	0,88	1,4
Zr-2,5 % Cu	0,48	0,85	0,83	0,64
Zr-4 % Cu	0,34	1,0	0,57	0,82

On voit qu'à 600°C, l'addition de cuivre fait notablement diminuer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la zircone, alors que le coefficient de diffusion de ce même élément dans la phase métallique est peu modifié. Par contre, à 700°C, ces deux coefficients se trouvent abaissés par l'addition de cuivre, ce qui contribue à expliquer le fait que l'effet bénéfique de cette dernière croît avec la température.

III.4 - Particularités des pellicules oxydées et de l'interface métal-oxyde

Comme dans le cas du zirconium non allié, aucune autre phase que la zircone monoclinique n'a été identifiée par diffraction de rayons X dans les pellicules d'oxyde, si ce n'est pendant les tout premiers stades d'oxydation où des traces de zircone quadratiques ont été décelées. Toutefois, la zircone issue des alliages au cuivre est mieux cristallisée que celle formée à partir du zirconium non allié.

On constate aussi, lors des examens au microanalyseur électronique, que la conductibilité électrique de l'oxyde proche du métal est supérieure à celle de l'oxyde externe (figure 31). Cela témoigne d'une certaine variation de la structure en défauts réticulaires et des propriétés de la couche de zircone suivant son épaisseur.

Cependant la microsonde électronique a surtout mis en évidence l'existence d'un enrichissement important en cuivre à l'interface oxyde-alliage, phénomène qui mérite une attention particulière (figure 31).

III.4.1 - Aspect micrographique des couches d'oxyde

Contrairement au cas du zirconium non allié, on constate que les couches d'oxyde formées sur les alliages zirconium-cuivre ne présentent que peu de fissures transversales (du moins en l'absence de cycles thermiques sévères), de même que peu de pénétrations localement profondes dans l'alliage support (figures 24 et 25). Par contre, dans les couches relativement épaisses, par exemple issues d'un traitement de quelques milliers d'heures sous gaz carbonique à 700°C, on trouve des bandes d'inclusions longitudinales, plutôt discontinues et de largeur relativement faible (figure 32). Elles correspondent à la présence de cuivre métallique à ce niveau, se présentant sous forme de plages claires (figure 32). Le nombre de bandes observées est très limité : il s'agit fréquemment d'une bande unique (figure 33), parfois de deux bandes nettement espacées (figure 32), exceptionnellement de trois plus rapprochées (figure 34).

Dans certains cas, en l'absence d'une telle bande bien définie, des précipités se trouvent dispersés en quantité appréciable dans l'oxyde, leur densité étant plus grande du côté de l'interface avec le métal (figures 35 et 36).

III.4.2 - Interface métal-oxyde

Une préparation de surface soignée permet de mettre en évidence l'existence d'un mince liséré nettement distinct de l'oxyde et de l'alliage sous-jacent, et séparant ces deux phases (figures 36 et 37). Son épaisseur au bout d'un temps donné croît avec la teneur en cuivre de l'alliage et avec la température d'oxydation ; toutefois il ne paraît pas se développer au-delà d'une certaine épaisseur, au plus égale à 10 microns ; plus fréquemment cette dernière se situe entre 2 et 5 microns (figure 38).

Encore le profil de ce liséré est-il assez singulier : généralement très ciselé du côté de l'oxyde, il est plus régulier du côté de l'alliage, mais peut localement pénétrer dans ce dernier. En fait son aspect ne se distingue guère de celui des précipités de Zr_2Cu dispersés dans la matrice zirconium-cuivre, à certains desquels il se trouve même parfois relié (figure 37).

Confirmant les résultats de BERANGER et LACOMBE, relatifs à l'oxydation dans l'oxygène [78], l'analyse au microanalyseur à sonde électronique a montré qu'il s'agit effectivement d'une phase dans laquelle les proportions de zirconium et de cuivre sont

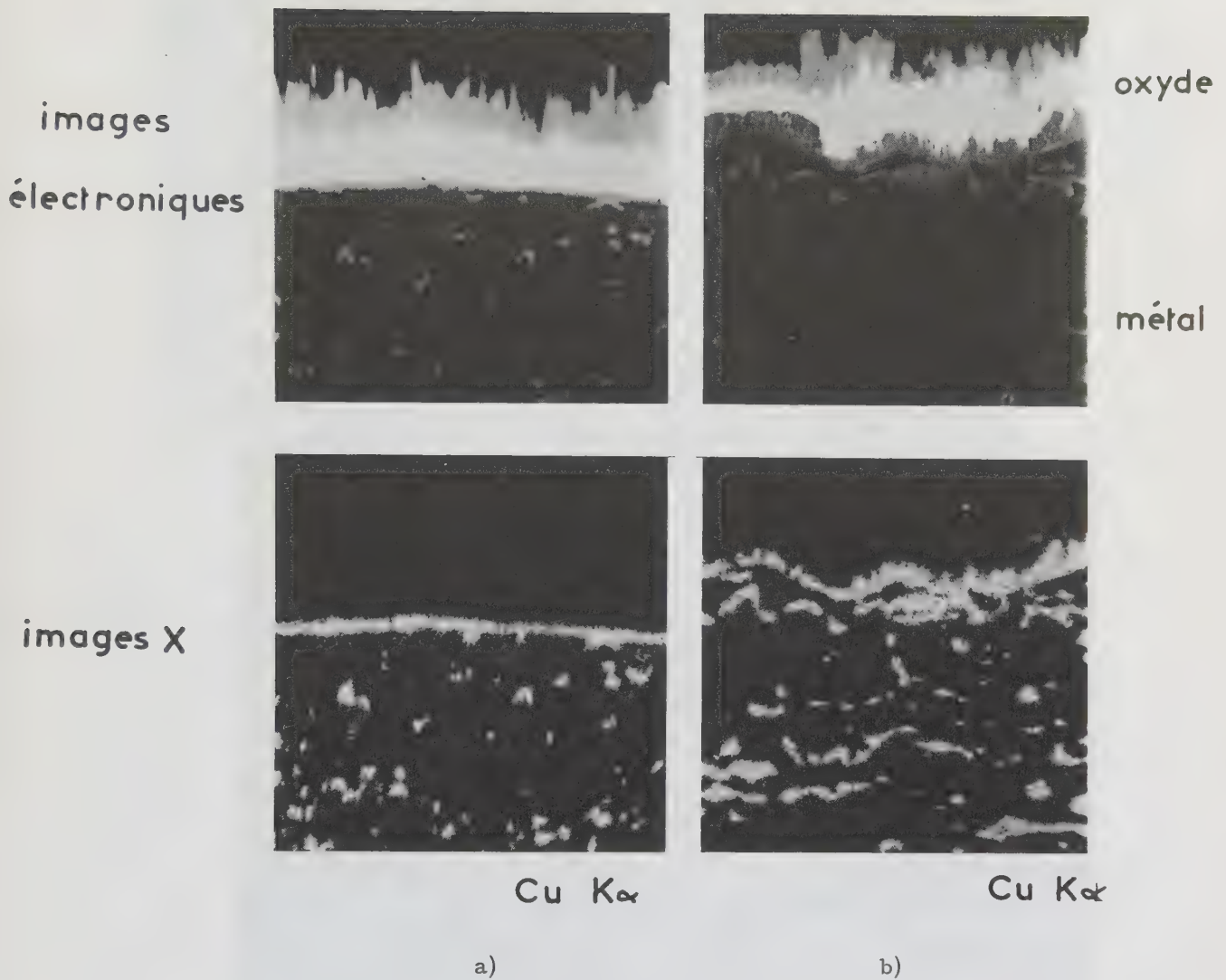


Figure 31 - Examens à la microsonde électronique de coupes d'échantillons d'alliages zirconium-cuivre oxydés dans le gaz carbonique. Plages balayées : 200 x 200 microns

- a) Alliage Zr-1,6 % Cu, après 3 000 heures à 700°C.
- b) Alliage Zr-6 % Cu, après 5 700 heures à 700°C.



Figure 32 - Vue en coupe, à fort grossissement, d'une zone de la couche d'oxyde formée sur l'alliage zircuivre 2,5 après traitement de 6 000 heures à 700°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars.
Empreintes de microdureté Knoop sous charge de 25 g.

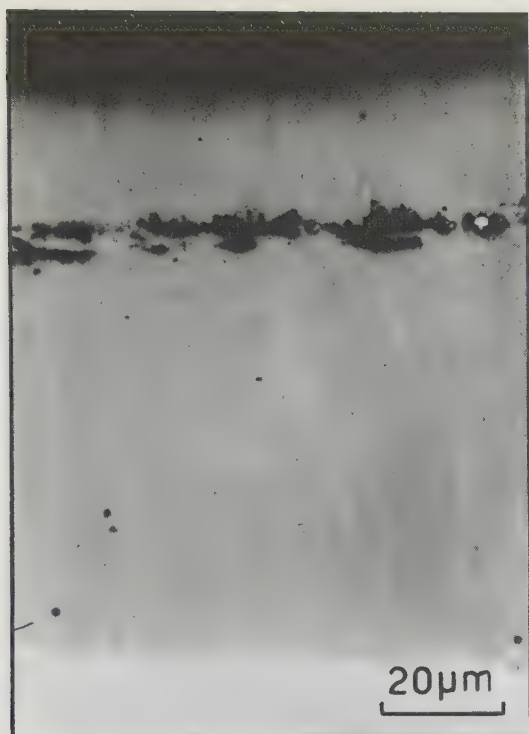
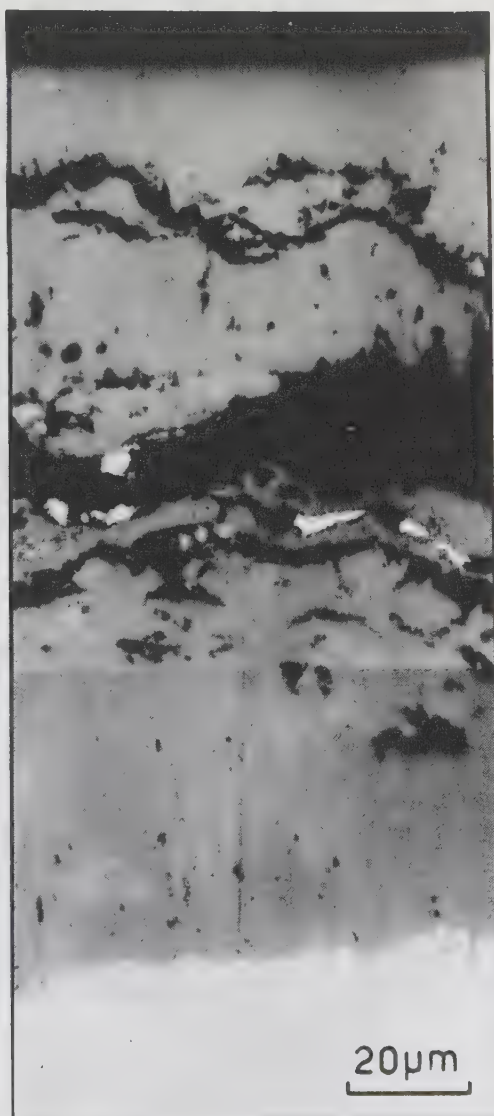


Figure 33 -

Couche d'oxyde formée sur l'alliage zircuivre 1,6 après une exposition de 3 200 heures à 700°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars.

Figure 34 -

Couche d'oxyde formée sur l'alliage zircuivre 3 après un traitement de 6 000 heures à 700°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars.



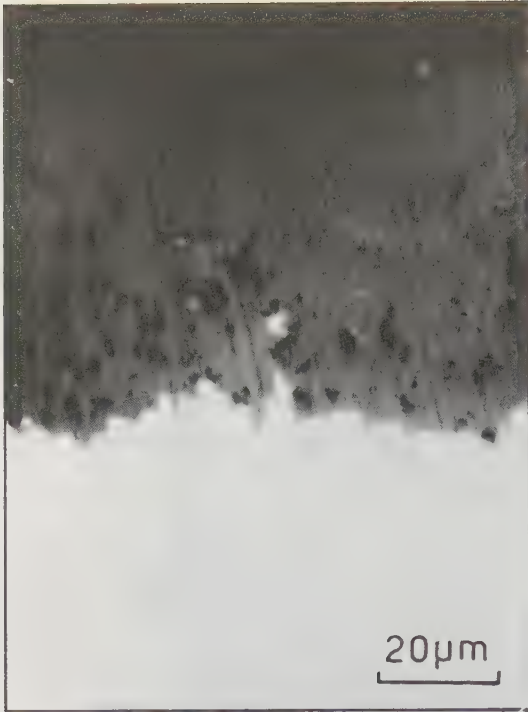


Figure 35 -

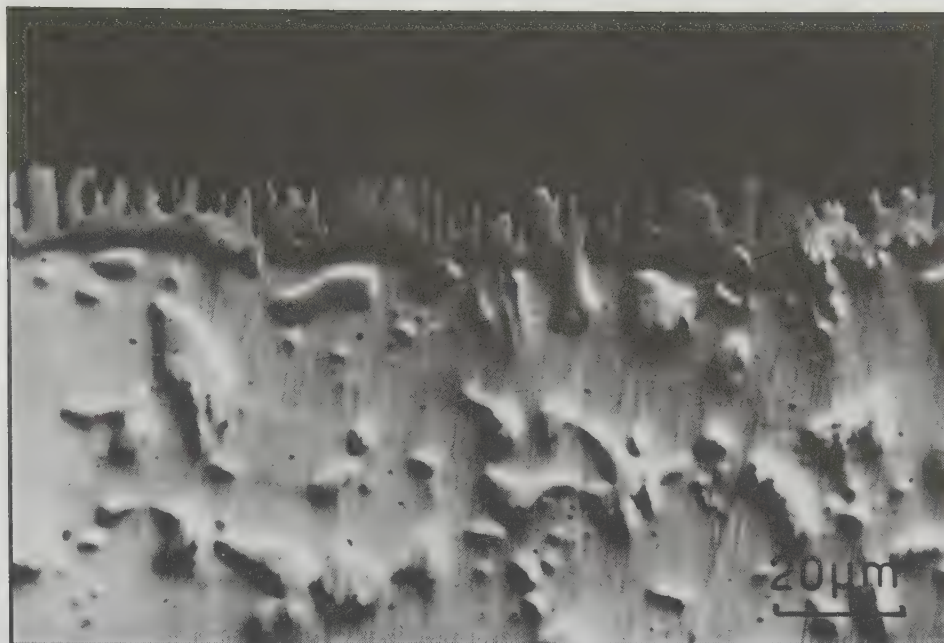
Couche d'oxyde formée sur l'alliage zircuivre 6 après une exposition de 3 200 heures à 700°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars.

Figure 36 -

Coupe de la couche d'oxyde et de l'alliage zircuivre 6 sous-jacent après une exposition de 6 000 heures à 700°C dans le gaz carbonique sec sous 60 bars.

Examen en contraste interférentiel.





a

b

c

Figure 37 - Aspect de l'interface métal-oxyde après exposition de l'alliage zircuire 4 pendant 6 000 heures à 700°C dans le gaz carbonique sous 60 bars. Examen en contraste interférentiel.

- a : oxyde
- b : liseré enrichi en cuivre et saturé en oxygène
- c : alliage Zr-4 % Cu (zirconium saturé en cuivre, et précipités de Zr_2Cu)

voisines de celles de Zr_2Cu , mais qui contient en outre environ 6 % d'oxygène (figure 39). Sa composition répondrait ainsi approximativement à la formule Zr_2CuO [78].

III.4.3 - Mesures de microdureté

Des empreintes de microdureté comparatives, effectuées dans les 3 phases considérées, à savoir l'oxyde, le liseré intermédiaire et l'alliage sous-jacent, apportent des renseignements complémentaires.

Aucun gradient de dureté sensible n'apparaît dans l'oxyde, en fonction de la profondeur. Toutefois les bandes évoquées plus haut sont nettement moins dures (figure 31). D'autre part, la dureté du métal immédiatement adjacent à l'oxyde est presque égale à celle de ce dernier, ce qui témoigne de son enrichissement considérable en oxygène.

Enfin, le liseré ne se distingue pas particulièrement à cet égard (figure 38), sa dureté étant cependant plus proche de celle de la phase métallique adjacente que de celle de l'oxyde, ce qui s'accorde d'ailleurs bien avec sa composition.

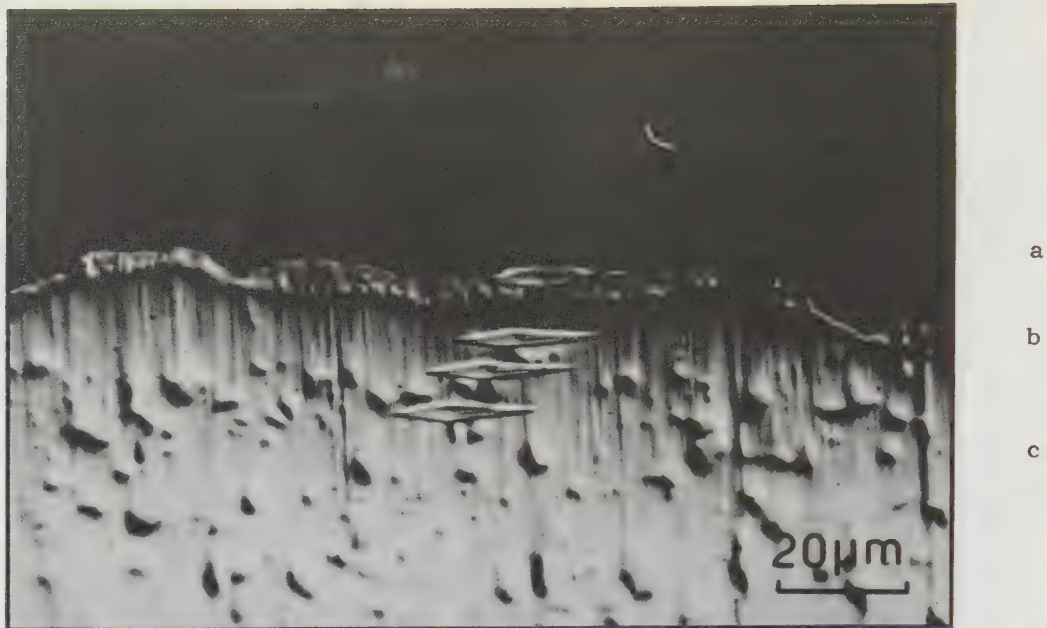


Figure 38 - Aspect de l'interface métal-oxyde après exposition de l'alliage zircuivre 2,5 pendant 6 400 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars. Examen en contraste interférentiel. Empreintes de microdureté Knoop sous charge de 25 g.

- a : oxyde
- b : liséré enrichi en cuivre et saturé en oxygène
- c : alliage Zr-2,5 % Cu

III.4.4 - Examens par diffraction électronique

Surface de l'oxyde

Les examens réalisés sous incidence rasante, à la surface d'un échantillon d'alliage à 2,5 % de cuivre traité pendant quelques dizaines d'heures à 600°C dans le gaz carbonique sous pression normale, ce qui procure un film d'oxyde très mince, révèlent la présence de zircone quadratique et de graphite. Cette dernière identification montre qu'il se dépose des traces de carbone, issu de la décomposition du gaz carbonique, au début du traitement. Par contre, après un traitement de 170 heures à 600°C la surface extérieure a toujours la structure monoclinique.

Intérieur de l'oxyde

A partir d'échantillons traités pendant plusieurs milliers d'heures à 700 ou 800°C, il est possible de séparer successivement une couche superficielle assez sombre, facile à détacher, et une couche profonde. Il n'a pas été décelé de zircone quadratique, même à proximité de l'interface métal-oxyde.

Interface métal-oxyde

Des examens ont été pratiqués sur des fragments d'oxyde formés à 600°C pendant 2000 à 3 000 heures, puis complètement débarrassés de la phase métallique par dissolution de cette dernière à l'aide de brome dilué dans de l'acétate d'éthyle chauffé vers

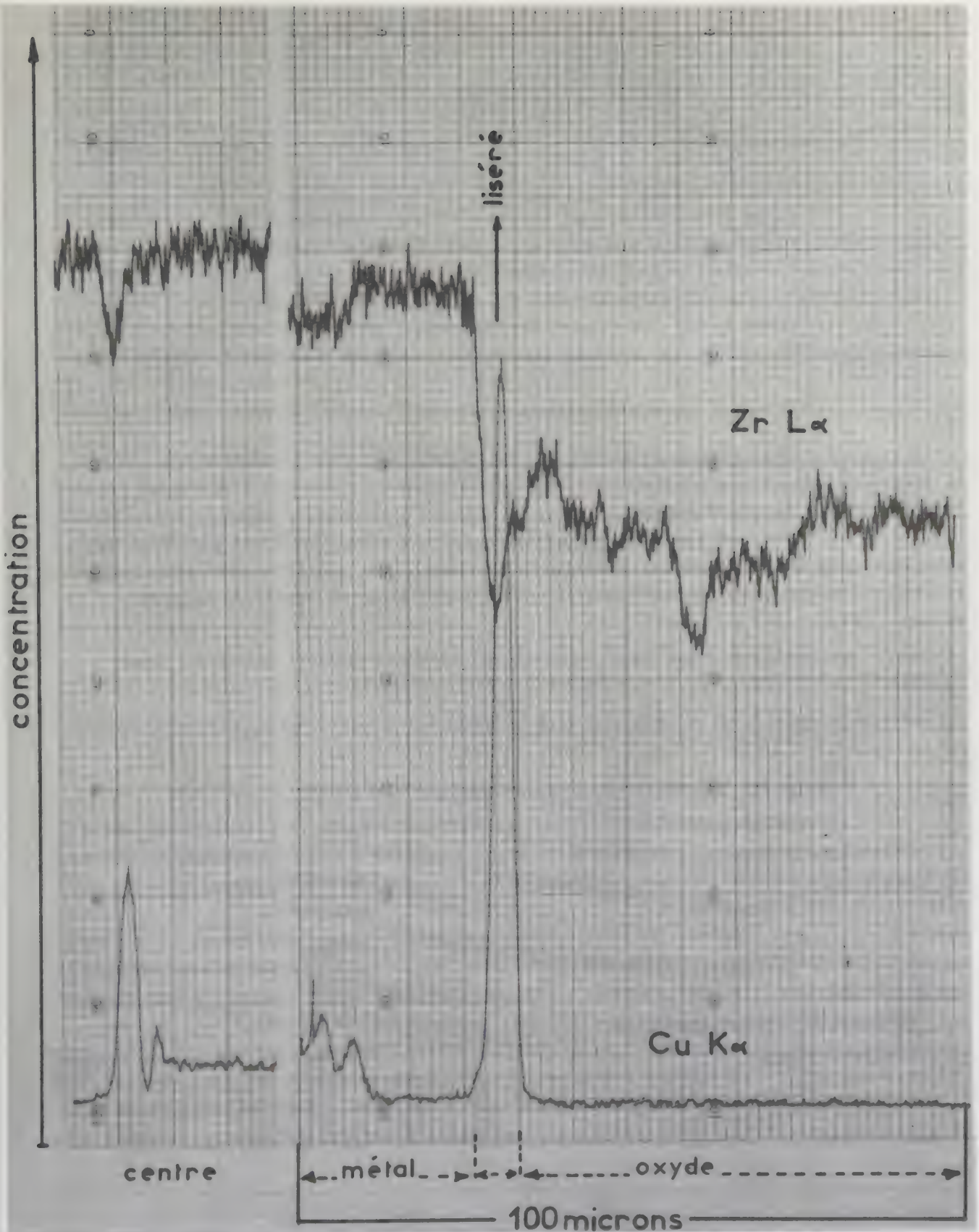


Figure 39 - Analyse à la microsonde électronique d'un échantillon d'alliage Zr-1,6 % Cu, traité pendant 3 000 heures à 700°C dans le gaz carbonique.

60°C. Ces fragments ont pu être examinés sur les deux faces par diffraction d'électrons.

La face externe se charge considérablement ; elle est constituée de zircon monoclinique bien cristallisée, renfermant des traces de carbone. La face interne, c'est-à-dire celle qui était au contact de l'alliage, se charge peu et doit donc être plus conductrice que la face externe. Elle est constituée de deux phases : ZrO_2 monoclinique et ZrO_2 quadratique qui prédomine. Toutefois les raies de cette dernière sont élargies et partiellement orientées, ce qui correspond à un corps soit mal cristallisé, soit très déformé.

On peut en conclure que l'oxydation des alliages dans le gaz carbonique fournit d'abord, pour des temps très courts, un film de zircon quadratique mince. Ce film subsiste à l'interface métal-oxyde, mais reste très fin, tandis que la zircon monoclinique épaisse progressivement. Il peut renfermer plus de cuivre que cette dernière.

D'autre part, les nodules de Zr_2Cu n'ont jamais été retrouvés dans les couches d'oxyde, ce qui montre qu'ils se décomposent en cours d'oxydation.

III.4.5 - Analyses pratiquées sur des "écailles" d'oxyde

Des échantillons oxydés ont été choisis, par voie micrographique, comme ne présentant pas de grosses inclusions de cuivre dans leurs pellicules d'oxyde, qui auraient faussé le dosage du cuivre dissous.

Des "écailles" ont été prélevées sur ces échantillons, soit par décollage mécanique (cas des pellicules partiellement desquamées), soit par dissolution chimique du substrat métallique (cas des pellicules très adhérentes). Dans ce dernier cas, on peut utiliser [81] :

- soit le mélange fluonitrique (HNO_3 : 45 % vol ; HF à 40 % : 5 % vol ; eau distillée : 50 % vol) ;
- soit une solution de 10 % de brome dans le méthanol, portée à 60°C dans un appareil à reflux pendant 3 à 20 heures selon la teneur en cuivre de l'alliage ;
- soit une solution de 10 % de brome dans l'acétate d'éthyle, chauffée à 70°C *.

Le mélange fluonitrique porté à 70°C dissout à la fois l'alliage zirco-cuivre et tout le cuivre accessible à l'attaque (que nous considérons comme "non lié" à la zircon, ou "libre"), quel que soit son état d'oxydation. Au contraire, le brome laisse subsister l'oxyde CuO , s'il est présent.

Par ailleurs, l'acide nitrique dilué (0,3 N) dissout rapidement à 80°C les oxydes CuO et Cu_2O , mais n'attaque pas la zircon. Or il a été constaté qu'une partie du cuivre contenu dans la zircon calcinée à l'air est mise très rapidement en solution, tandis que l'autre est inaccessible à l'attaque nitrique, même prolongée pendant 3 ou 4 heures (cf. Annexe). Nous admettons donc que le cuivre inaccessible à cette attaque est effectivement "lié" à la zircon (ou occlus dans les grains) et que le cuivre soluble est au contraire "libre".

Le cuivre lié (ou résiduel après attaque acide) a été dosé par deux moyens :

- dosage direct par absorption atomique, après fusion de l'oxyde dans Na_2O_2 ;

* Dans cette solution, l'attaque des alliages les plus riches en cuivre est ralentie par suite d'une reprecipitation de cuivre sur les écailles, qui entache d'ailleurs les analyses d'une forte erreur par excès. La solution à base de méthanol ne présente pas cet inconvénient (tableau X).

- dosage par différence entre la quantité initiale de cuivre et celle qui est contenue dans la liqueur d'attaque. Le cuivre est alors dosé par spectrophotométrie d'un complexe coloré*.

Les écailles ainsi obtenues sont franchement noires sur leur face interne, ce qui témoigne du caractère déficitaire en oxygène de l'oxyde constitutif. Cette sous-stoechiométrie subsiste après attaque nitrique. Par contre, après calcination dans l'air à 600°C, les écailles s'oxydent complètement et prennent alors une teinte verdâtre. Il a été vérifié par diffraction de rayons X que ces écailles ont toutes la structure monoclinique.

Les analyses chimiques par spectrophotométrie, quoique assez imprécises par suite de la faible quantité de matière disponible, apportent néanmoins des indications intéressantes. La proportion de cuivre extraite des écailles broyées, puis traitées à l'acide nitrique 0,3 N, se limite à 0,05 % pour les oxydes formés à 550 ou 600°C, et à 0,016 % en poids pour celui formé à 700°C. Ces résultats confirment donc qu'il n'existe pas, au sein de ces écailles non réoxydées, d'oxyde cuivrique CuO libre, et qu'il subsiste très peu de cuivre sous forme métallique (Cu) ou d'oxyde cuivreux Cu_2O , toutes formes de cuivre que nous considérons comme non dissoutes dans la zircone.

Ensuite, la poudre récupérée après les précédents essais a été dissoute dans le peroxyde de sodium fondu, et le cuivre dosé par absorption atomique. Le tableau X montre que la teneur en cuivre des écailles est très inférieure à celle du métal, sauf dans le cas de l'alliage à 0,07 % Cu où elle est pratiquement la même.

Il ressort de l'ensemble de ces analyses les principaux points suivants [81] :

α) quelle que soit la température d'oxydation des alliages zircuivre sous gaz carbonique, la quantité de cuivre extrait par attaque nitrique (c'est-à-dire "non lié" à la zircone) des écailles oxydées sous gaz carbonique et non réoxydées à l'air ne dépasse pas 0,05 % en poids, et elle est particulièrement faible pour les oxydes formés à 700°C (tableau X).

Bien qu'on ne puisse écarter l'hypothèse d'une perturbation de la surface des grains au cours du broyage, il est très probable que le cuivre ainsi extrait correspond à celui qui était disposé au voisinage des joints de grains, et qui était inaccessible à l'attaque dans les écailles massives. Mais il ne représente qu'une fraction très faible du cuivre contenu initialement dans l'alliage.

D'autre part, dans les écailles détachées de leur support par voie chimique, il n'existe pas de nodules riches en cuivre en nombre important ; sinon ils auraient été attaqués après broyage (tableau X) ;

β) le retour des écailles à la stoechiométrie, par calcination à l'air à 700°C pendant 10 heures, entraîne un rejet de cuivre, donc une diminution de la solubilité du cuivre dans la zircone (tableau X).

* Le réactif utilisé est la N-monophényl-oxalyl-dihydrazide qui donne, en présence d'aldéhyde formique et à $\text{pH} > 7$, une coloration bleu-vert. La densité optique des solutions à titrer est comparée à celle de solutions étalons.

Tableau X - Résultats des analyses chimiques pratiquées sur des "écailles" d'oxyde formé sous gaz carbonique (% en poids)

% Cu/Cu+Zr dans l'alliage	Oxydation dans CO ₂ sous 60 ² -bars		Teneur en cuivre des écailles brutes	Cuivre extrait après broyage et attaque chimique	Cuivre résiduel I*	Cuivre extrait après calcination à l'air (10 h à 700°C)	Cuivre extrait après broyage des écailles calcinées et attaquées	Cuivre résiduel II**	Mode d'obtention des écailles
	Durée (heures)	Température (°C)							
0,07	915	700	0,067 ± 0,003						Ecailles décollées
0,5	1836	650	0,096 ± 0,004 0,05 ± 0,002 0,05 ± 0,001	0 ~ 0,01	0,05 ± 0,002	~ 0,01		0,04 ± 0,002	Ecailles décollées HF + HNO ₃ Brome+acétate d'éthyle
1,65	6365	550	0,38 ± 0,04 0,35 ± 0,07	0,04 ± 0,01	0,34 ± 0,03 0,29 ± 0,03	0,09 ± 0,02	0,03 ± 0,006	0,23 ± 0,05 0,23 ± 0,03	Brome + méthanol Brome + méthanol HF + HNO ₃ HF + HNO ₃
1,9	3133	700		0,4 ± 0,02 0,016 ± 0,01	0,17 ± 0,01 0,15 ± 0,01 0,11 ± 0,01 0,12 ± 0,005	0,03 ± 0,005 0,02 ± 0,005	0,005	0,08 ± 0,01 0,095	Brome+acétate d'éthyle Brome+acétate d'éthyle HF + HNO ₃ HF + HNO ₃
2,65	3133	700	0,135 ± 0,007	0,4 ± 0,02 ~ 0,01	0,11 ± 0,01 0,10 ± 0,014	0,02 ± 0,005	0,004 ± 0,0005	0,076 ± 0,004 0,06 ± 0,007	Brome+acétate d'éthyle HF + HNO ₃ HF + HNO ₃
4,3	3298	600	0,21 ± 0,018			0,06 ± 0,008		0,15 ± 0,01 (non broyé)	
4,0	3287	600	0,32 ± 0,006	0,05 ± 0,01	0,29 ± 0,03 0,27 ± 0,05	0,08 ± 0,01	0,04 ± 0,015	0,20 ± 0,04	Brome + méthanol HF + HNO ₃ HF + HNO ₃
24,4***	36	700	19,8 ± 0,5		0,53 ± 0,02			0,24 ± 0,01	Ecailles décollées

* Cuivre résiduel I : Cuivre restant dans les écailles sous-stoechiométriques, après broyage et attaque nitrique
 ** Cuivre résiduel II : Cuivre restant dans les écailles calcinées pendant 10 h à 700°C sous air, après broyage et attaque nitrique.
 *** Zr₂Cu oxydé

Tableau XI - Concentrations en cuivre résiduel dans les écailles issues de divers alliages zircoivre oxydés dans le gaz carbonique.

% Cu/Cu + Zr dans l'alliage	Conditions d'oxydation des alliages		Concentrations en cuivre	
	Température (°C)	Durée (heures)	% Cu/oxyde	% Cu/Cu + Zr
1,65	550	5 365	0,29 ± 0,03	0,39 ± 0,04
4,0	600	3 287	0,27 ± 0,05	0,36 ± 0,06
1,9	700	3 133	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,01
2,65	700	3 133	0,10 ± 0,01	0,13 ± 0,01

Cependant la quantité de cuivre alors extraite par attaque nitrique correspond seulement à 20 % environ de la quantité totale contenue dans les écailles. La sous-stoechiométrie de la zircone n'accroît donc que modérément la solubilité du cuivre dans cet oxyde.

γ) la teneur en cuivre résiduel (c'est-à-dire lié à la zircone) des écailles non réoxydées à l'air varie en raison inverse de la température d'oxydation des alliages : 0,39 % à 550°C ; 0,36 % à 600°C ; 0,09 à 0,16 % en poids à 700°C ; par contre, elle ne dépend pratiquement pas de la teneur en cuivre de ces derniers (tableau XI).

Après calcination pendant 10 heures à 700°C dans l'air, puis attaque nitrique, la teneur en cuivre résiduel des écailles (tableau X) est encore d'autant plus élevée que la température d'oxydation de l'alliage a été plus basse, variant de 0,23 % à 550°C jusqu'à 0,07 % à 700°C. De plus ce résultat ne dépend pas de la durée de calcination, alors que l'on aurait pu s'attendre, après une longue calcination à 700°C, à trouver la même teneur finale en cuivre dans toutes les écailles, correspondant à la limite de solubilité du cuivre dans la zircone à 700°C.

δ) Cela étant, la solubilité vraie du cuivre dans la zircone à 700°C se situe en tout cas entre 0,07 et 0,23 %. Choisir la valeur la plus élevée impliquerait que la couche d'oxyde formée à 700°C ne soit pas saturée en cuivre. On pourrait alors supposer que le cuivre se trouve empêché d'entrer dans la couche d'oxyde par la constitution relativement rapide du liséré interfacial à cette température ; mais nous verrons que le liséré cède effectivement du cuivre à la zircone, ce qui écarte cette hypothèse.

Aussi, compte tenu de la discussion relative au comportement du cuivre dans les poudres de zircone, traité en annexe, nous admettons que la solubilité vraie du cuivre dans cet oxyde correspond à la plus faible valeur trouvée. Nous la fixerons donc à 0,1 % environ par rapport au métal, ce qui représente la moitié de la solubilité du même élément dans le zirconium.

ϵ) Aux températures plus basses (600°C), les teneurs plus élevées en cuivre présentes dans les couches d'oxyde pourraient résulter de la présence de petites inclusions riches en cuivre, ocluses dans les grains et non accessibles à l'attaque nitrique, même après broyage en particules d'environ 10 microns ; de telles inclusions anarchiques ont effectivement été observées dans certains cas par voie micrographique. D'ailleurs, à ces températures, la constitution d'un liséré interfacial est difficilement perceptible. En outre, la diffusion du cuivre étant alors malaisée, il ne pourrait migrer vers la surface des grains, même au cours d'une calcination prolongée.

ξ) Quoi qu'il en soit, la teneur globale en cuivre des écailles non réoxydées à l'air est toujours très inférieure à la teneur en cuivre de l'alliage initial. Que devient donc le cuivre au cours de l'oxydation ?

Bien que le liséré interfacial contienne pratiquement tout le cuivre de l'alliage oxydé pour les faibles durées d'oxydation, il ne se développe pratiquement plus à long terme. On peut alors penser à l'existence de gros nodules riches en cuivre au sein ou à la surface de la couche d'oxyde, tels que ceux révélés sur certaines micrographies. Il est possible que ces nodules soient en grande partie dissous lors du prélèvement des écailles par attaque chimique. En effet le cuivre extrait par attaque nitrique des écailles broyées, donc qualifié de "non lié" à la zircone, ne représente qu'une faible fraction du cuivre total contenu dans ces écailles.

Le cuivre doit aussi se concentrer préférentiellement dans le mince film de zircone quadratique fréquemment observée à l'interface métal-oxyde, dans laquelle il est plus soluble (cf. Annexe), et qui jouerait alors un rôle dans la nucléation du liséré interfacial.

III.5 - Influence de la structure des alliages

L'addition de cuivre étant à l'origine de l'amélioration de la résistance à l'oxydation, il était permis de supposer que son mode de répartition dans les alliages pourrait jouer un rôle notable à cet égard. Nous avons donc expérimenté des alliages de même titre en cuivre, mais dans lesquels les précipités de Zr_2Cu avaient des dimensions moyennes différentes. Or l'influence de ce facteur s'est avérée faible et peu systématique, du moins dans l'intervalle de 1 à 20 microns exploré. Ce n'est que dans le cas des alliages relativement riches en cuivre qu'il s'est dégagé une tendance significative vers l'abaissement du taux d'oxydation en fonction inverse de la taille des précipités ; ainsi, pour le zircuivre 2,5, l'écart entre les gains de poids observés dans les deux cas extrêmes au bout de 2 000 heures d'exposition sous gaz carbonique à 600°C était de l'ordre de 15 %.

L'effet de certains traitements thermiques est beaucoup plus marqué. Si un passage en phase bêta, suivi d'un refroidissement lent, conduisant à une structure eutectoïde, ne modifie pas sensiblement les propriétés des alliages zircuivre par rapport à la structure globulisée des mêmes alliages corroyés, la trempe depuis la phase bêta possède par contre une influence intéressante. Ainsi, dans le cas du zircuivre 1,6, une trempe à l'huile depuis 1 050°C, suivie d'un revenu à 700-750°C pendant 1 heure, se traduit par l'absence quasiment totale de fissures dans la couche d'oxyde formée ultérieurement (figure 40) ; de sorte que la résistance à l'oxydation devient meilleure, du moins à 600°C, par suite de l'absence, non seulement de dégradation, mais aussi de transition (figure 41) ; une étude approfondie a montré que ce résultat est lié à l'obtention d'une structure étoilée très fine, communiquant à l'alliage une meilleure résistance au fluage et limitant ainsi les phénomènes de relaxation [72]. Mais la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'alliage reste analogue, du moins à long terme. D'autre part, le bénéfice du traitement de trempe paraît s'estomper lors d'une oxydation prolongée à 650°C (figure 41).

Cependant, il est à remarquer que, compte tenu des hétérogénéités locales de composition possibles, ce traitement est plus difficilement applicable à l'alliage zircuivre 2,5, par suite du rétrécissement de l'intervalle de températures de trempe lorsque la concentration en cuivre augmente (figure 16).

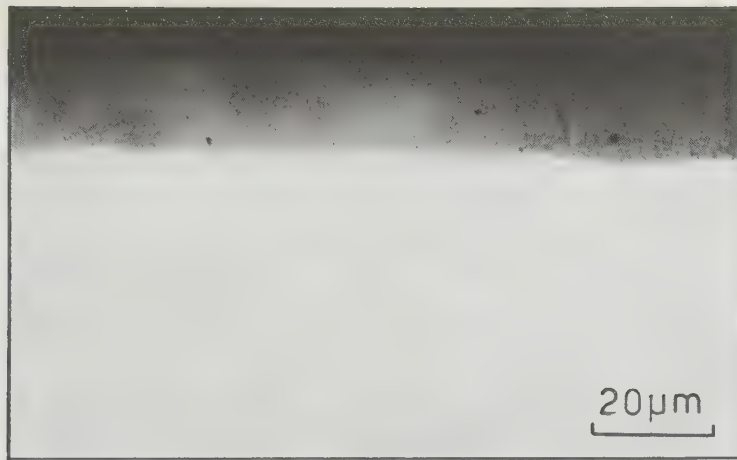


Figure 40 - Vue en coupe de la couche d'oxyde formée sur l'alliage zircuivre 2,5 trempé depuis la phase bêta et revenu, après traitement de 1 000 heures dans le gaz carbonique sec sous 60 bars à 600°C.

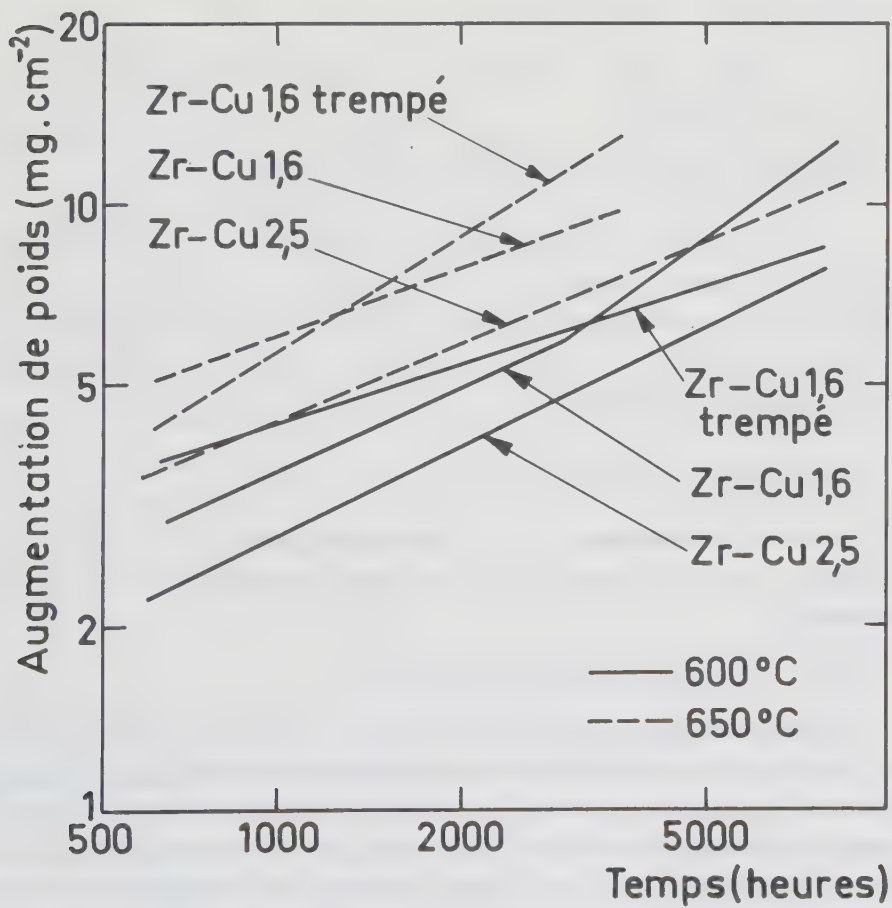


Figure 41 - Cinétiques d'oxydation d'alliages zirconium-cuivre dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars à 600 et 650°C. Influence d'un traitement de trempe préalable.

III.6 - Influence de la présence de vapeur d'eau dans le gaz carbonique

La présence de teneurs relativement élevées en vapeur d'eau dans le gaz carbonique entraîne une accélération notable, quoique modérée, de l'oxydation, qui n'est cependant pas rédhibitoire pourvu que la durée d'exposition dans ces conditions reste limitée (figure 42).

Même lorsque le gaz carbonique est convenablement séché, les très faibles teneurs en vapeur d'eau résiduelles suffisent pour provoquer une certaine hydruration des alliages zircoivre, comme le montrent les micrographies en coupe (figure 43 et 44) et les dosages effectués par désorption sous vide à 1 050°C sur des échantillons débarrassés de leur oxyde superficiel par abrasion (tableau XII). Cette hydruration, réduite à 600°C, est plus importante à 700°C ; sa vitesse diminue, en même temps que la vitesse d'oxydation, lorsque la durée d'exposition augmente (tableau XII). Dans certains cas, notamment lorsque la concentration en hydrogène est relativement grande, les précipités d'hydrure tendent à se concentrer à la limite interne de la zone métallique enrichie en oxygène (figure 43), comme si l'hydrogène était chassé progressivement vers l'intérieur par la pénétration de l'oxygène.

D'autre part, l'hydruration est nettement moindre avec 1 000 vpm de vapeur d'eau que dans le gaz sec (tableau XIII), sauf dans le cas du zirconium non allié et de l'alliage à 1 % de cuivre. Cela s'explique par le fait que la présence d'une couche d'oxyde superficielle ralentit fortement la pénétration de l'hydrogène dans le métal ; les pellicules plus épaisses formées dans le gaz humide sont donc plus efficaces à ce point de vue, sauf lorsqu'elles sont fissurées, ce qui est précisément le cas pour le zirconium et l'alliage à 1 % de cuivre, dont les courbes d'oxydation présentent une nette dégradation (figure 21). On s'explique ainsi que, toutes choses égales par ailleurs, l'adsorption d'hydrogène s'ame- nuise lorsque la concentration en cuivre des alliages augmente.

Enfin, il convient de remarquer que des dosages d'hydrogène ont également été pratiqués sur des échantillons bruts d'oxydation, c'est-à-dire ayant gardé leur couche d'oxyde superficielle. Or, toutes choses égales par ailleurs, les concentrations en hydrogène ainsi déterminées étaient systématiquement inférieures de quelques ppm par rapport aux précédentes. Cette comparaison confirme la validité des dosages et tend à montrer que l'oxyde renferme très peu d'hydrogène.

III.7 - Phénomènes connexes

L'utilisation d'échantillons de grande longueur (50 cm), sous forme de tubes (diamètre 13-15 mm), a permis d'amplifier et de mettre en évidence plus aisément certains phénomènes intéressants.

III.7.1 - Grandissement spontané

La forte augmentation de volume qui se produit lors de la transformation du zirconium en zircone fait que celle-ci se trouve en état de compression. Les contraintes ainsi créées peuvent se relâcher par fluage du métal ; ainsi, lors d'un maintien isotherme à 600°C ou au-delà, en atmosphère de gaz carbonique, on constate que les tubes s'allongent. L'amplitude de cet allongement est, bien entendu, fonction de l'épaisseur et de la plasticité de la zircone formée d'une part, et de la résistance au fluage de l'alliage d'autre part. Nous reviendrons plus loin sur l'importance de ces deux facteurs.

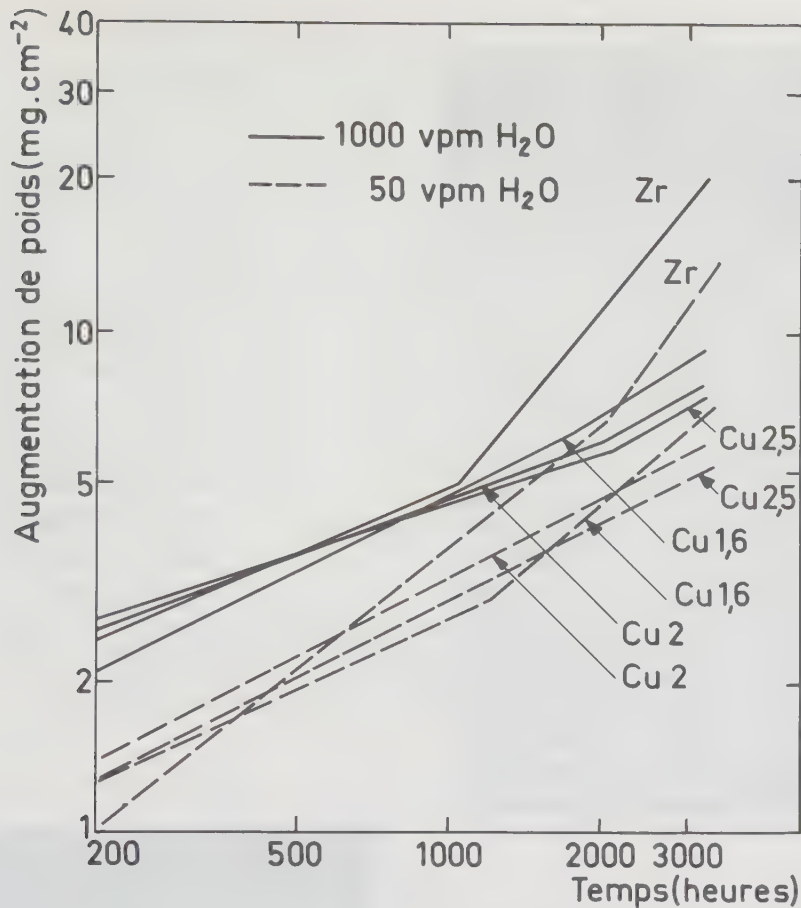


Figure 42 - Cinétiques d'oxydation à 600°C du zirconium et d'alliages zirconium-cuivre, dans le gaz carbonique renfermant 50 ou 1000 vpm de vapeur d'eau, sous 60 bars.

III.7.2 - Fissuration sous l'action des cycles thermiques

Les cycles thermiques entre la température de service et l'ambiance favorisent nettement la fissuration de l'oxyde, aussi bien du point de vue de la densité que de la profondeur des fissures. On peut donc penser que la différence entre les coefficients de dilatation de l'alliage et de la zircone crée des tensions mécaniques, génératrices de ces fissures. Du fait de l'anisotropie de dilatation des tubes, leur coefficient de dilatation dans le sens longitudinal se trouve être inférieur au coefficient de dilatation de la zircone, lui-même très voisin du coefficient de dilatation radial des tubes. Cela explique la tendance à la formation de fissures circulaires dans les couches d'oxyde correspondantes, comme on le constate effectivement dans certains cas [72, 79].

Cependant, dans le cas des tubes non traités thermiquement, et pour un même nombre de cycles, la densité et la profondeur des fissures sont plus grandes pour le zircuivre 1,6 que pour le zircuivre 2,5.

Ainsi, la texture des tubes a une influence marquée. Outre son effet favorable sur la résistance au fluage de l'alliage, il est probable que la trempe fait disparaître ou modifie profondément cette texture, ce qui constitue une nouvelle source d'élimination de la fissuration [72].

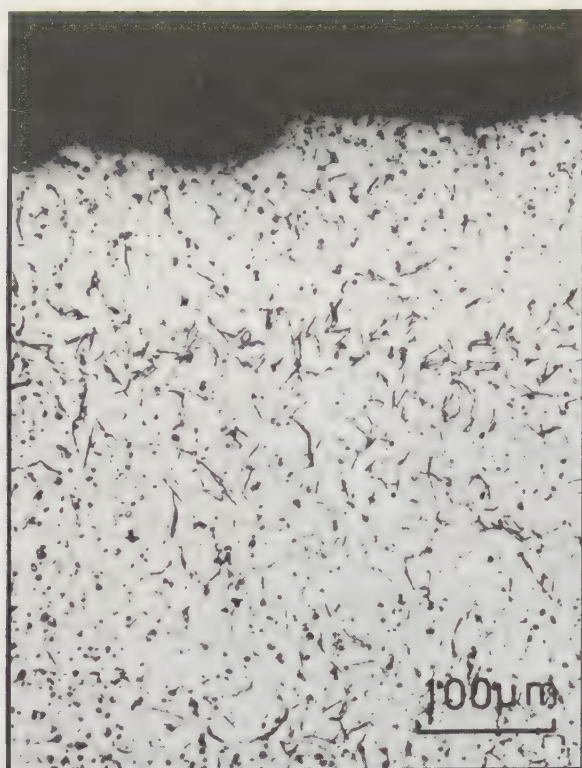


Figure 43 -

Présence d'hydrures, sous forme d'aiguilles noires, dans l'alliage zircuivre 1,6 après traitement de 5 300 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars ($H_2O < 50$ vpm). Attaque chimique au réactif fluonitrique.

Figure 44 -

Présence de quelques aiguilles d'hydrure dans l'alliage zircuivre 2,5 après traitement de 5 300 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars ($H_2O < 50$ vpm). Attaque chimique au réactif fluonitrique.

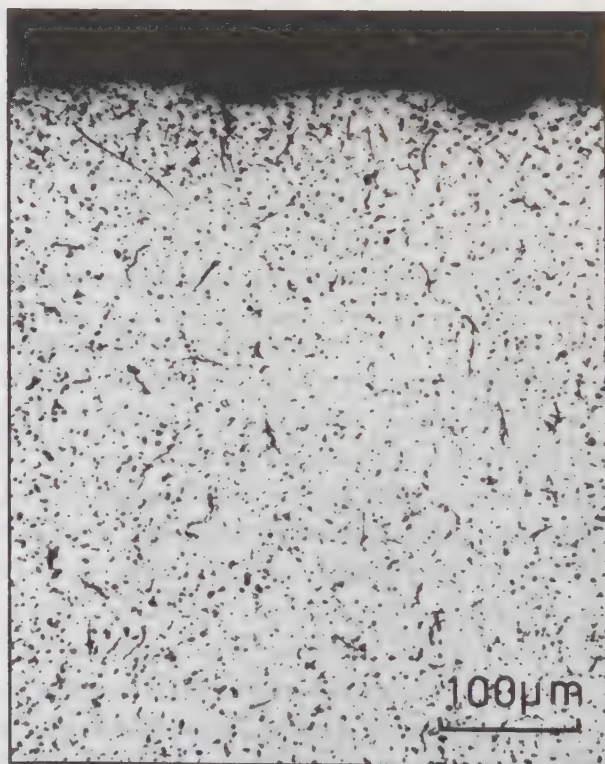


Tableau XII - Comparaison des analyses d'hydrogène (en ppm) dans le zirconium et les alliages zircuivre, à l'état initial et après oxydation dans le gaz carbonique ($H_2O < 100$ vpm) sous pression de 60 bars. Influence de la durée et de la température de traitement.

Métal ou alliage	Etat initial	A 600°C		A 700°C
		Après 2 000 h	Après 4 000 h	Après 2 000 h
Zr non allié	56	83	96	324
Zr-Ca 1	36	37	41	51
Zr-Cu 1,6	27	29	29	41
Zr-Cu 2,5	24	29	26	35
Zr-Cu 4	22	26	38	42

Tableau XIII - Comparaison des analyses d'hydrogène (en ppm) dans le zirconium et les alliages zircuivre, à l'état initial et après oxydation dans le gaz carbonique sous pression de 60 bars. Influence de la teneur en vapeur d'eau.

Métal ou alliage	Etat initial	Après 3 000 heures à 600°C	
		CO ₂ sec (H ₂ O < 50 vpm)	CO ₂ humide (H ₂ O = 1 000 vpm)
Zr non allié	7	47	130
Zr-Cu 1	5	150	178
Zr-Cu 1,6	5	59	16
Zr-Cu 2	5	59	16
Zr-Cu 2,5	5	36	14
Zr-Cu 3	6	26	14
Zr-Cu 4	6	29	16

III.7.3 - Effets de géométrie

Les arêtes vives créent des concentrations de contraintes et constituent des points d'amorce de fissures. L'oxyde tend à y foisonner, en raison de l'augmentation de volume par rapport à l'alliage (figure 45). Dans la pratique, il est donc préférable d'éviter tout angle vif. Cela a conduit, en particulier pour le choix d'un profil de gaine destiné à améliorer les échanges thermiques avec le gaz, à retenir une ondulation de surface formant des cannelures ou des filets arrondis (figure 46), au lieu d'usiner des gorges ou des ailetages de profil rectangulaire (figure 45). Un décapage préalable, en faisant disparaître les aspérités et en estompant les reliefs, a également une influence favorable.

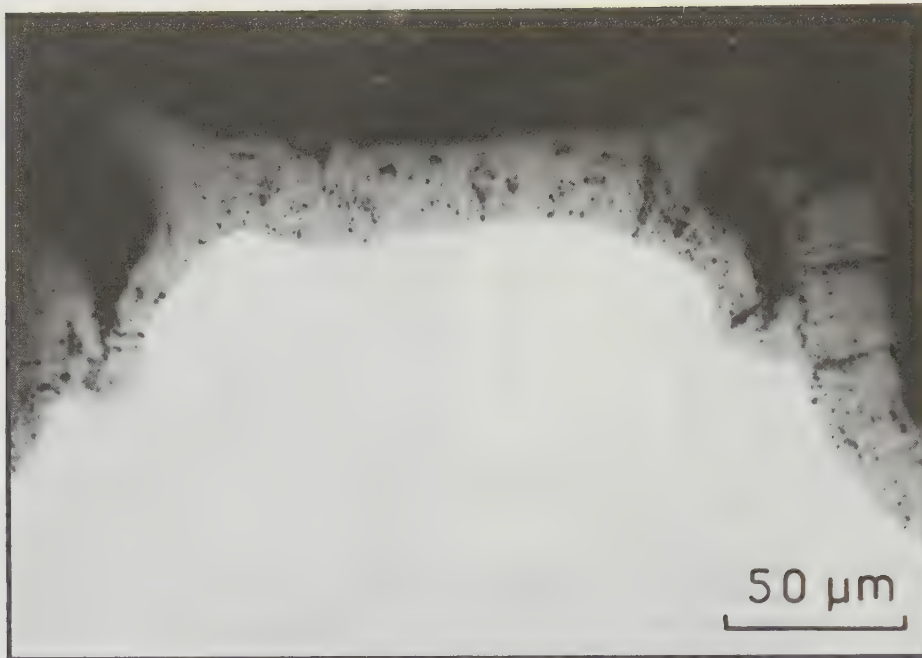


Figure 45 - Fissuration des angles vifs sur un tube fileté en alliage zircuivre 2,5, après traitement de 1 100 heures dans le gaz carbonique sec sous 60 bars à 600°C.

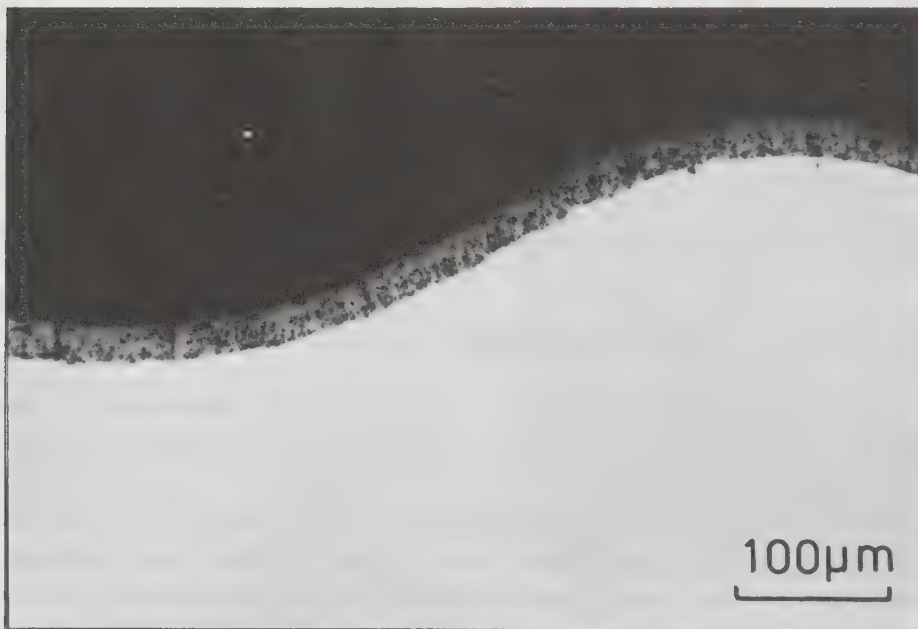


Figure 46 - Aspect régulier de la couche d'oxyde sur un tube cannelé en alliage zircuivre 1,6 après traitement de 1 300 heures dans le gaz carbonique sec sous 60 bars à 650°C.

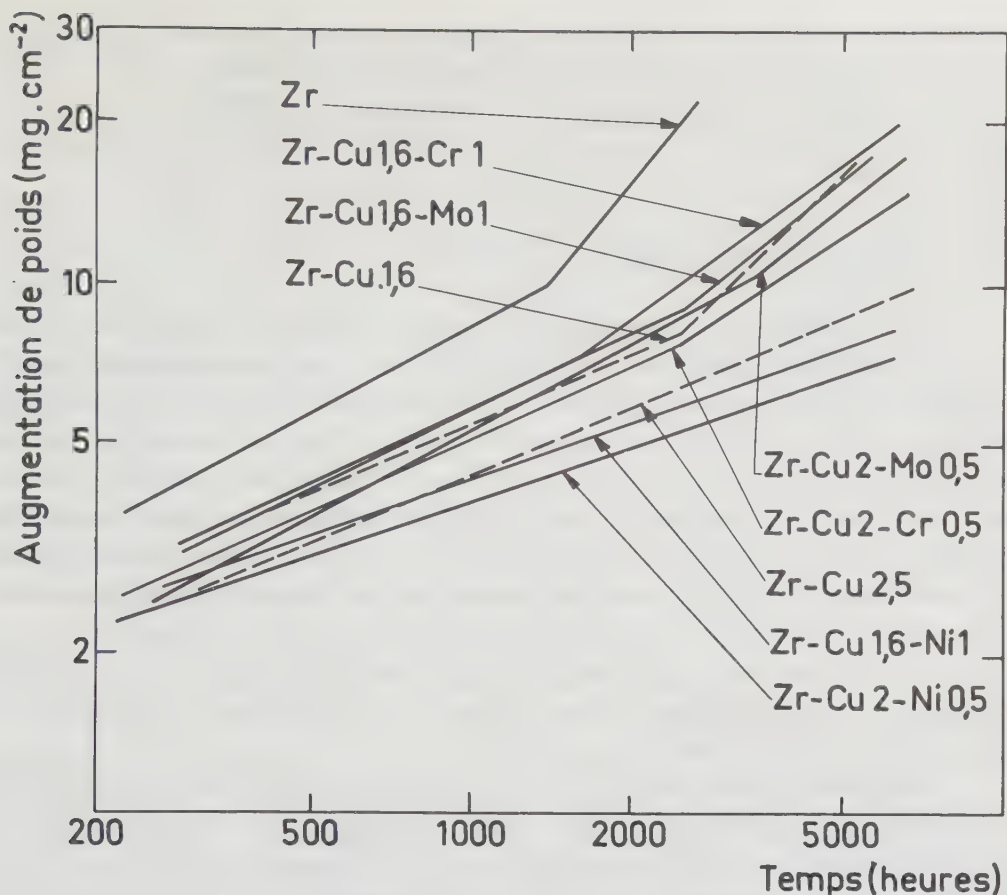


Figure 47 - Cinétiques d'oxydation du zirconium et d'alliages Zr-Cu, Zr-Cu-Cr, Zr-Cu-Mo et Zr-Cu-Ni dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars à 650°C.

III.8 - Influence des tiers éléments d'addition

L'introduction d'un autre élément dans les alliages zircuivre peut être envisagée, notamment dans le but d'améliorer leur résistance à la corrosion ou leur résistance au fluage, voire les deux simultanément. Mais les alliages ternaires correspondants ne doivent pas pour autant voir leur section de capture neutronique sensiblement augmentée par rapport à celle des binaires dont ils dérivent, ce qui limite beaucoup les possibilités. En fait, seuls les alliages renfermant 1,6 à 2 % de cuivre et 0,5 à 1 % de nickel sont susceptibles de présenter une vitesse d'oxydation plus lente que celle du zircuivre 2,5, aussi bien à 650 (figure 47) qu'à 700°C.

Le remplacement d'une partie du cuivre (0,5 à 1 %) par une proportion égale de chrome, élément plus transparent aux neutrons, modifie peu le comportement à l'oxydation, de sorte que cette formule présente un certain intérêt du point de vue de l'économie neutronique. Au contraire, l'addition de molybdène se traduit toujours par un accroissement de la vitesse d'oxydation, du moins au-dessus de 550°C.

Quant aux faibles additions (0,5 à 1 %) de niobium, elles sont franchement néfastes au-dessus de 500°C, en accord avec les résultats de l'étude systématique des divers alliages binaires. Il en est de même pour l'yttrium (0,5 à 5 %).

D'autre part, dans tous les cas, pour un même élément d'addition supplémentaire, la résistance à la corrosion est meilleure lorsque la teneur en cuivre passe de

1,6 à 2,5 % en poids, ce qui confirme bien la nécessité de la présence de cuivre.

Il est intéressant de remarquer que les additions de nickel et de chrome rendent la zircone plus plastique, alors que l'yttrium a plutôt l'effet contraire [80]. A cet égard, l'addition de calcium serait recommandable, mais les alliages correspondants sont très difficiles à élaborer.

III.9 - Influence de l'irradiation

Des essais en capsules placées dans le réacteur expérimental TRITON n'ont mis en évidence aucune modification significative dans les mécanismes ni dans les cinétiques de corrosion, même pour des échantillons irradiés à 600°C jusqu'à un flux de neutrons rapides intégré de 10^{21} n/cm² (soit 2 250 heures sous un flux instantané d'environ 10^{14} n/cm²/sec), le rayonnement gamma atteignant en outre 7 watts par gramme. Il faut d'ailleurs tenir compte d'une certaine imprécision dans les déterminations des températures d'expérimentation en pile, et de la quasi-impossibilité d'éviter certaines variations thermiques liées aux cycles de fonctionnement du réacteur. De sorte que les taux de corrosion moyens mesurés en pile sont en général légèrement supérieurs (le facteur multiplicatif étant compris entre 1 et 2) à ceux obtenus hors pile dans des conditions analogues, mais la dispersion est assez importante. Les épaisseurs d'oxyde formé et les profondeurs de diffusion de l'oxygène présentent la même tendance.

Cependant, ces essais ont confirmé le rôle bénéfique du cuivre par rapport à l'absorption d'hydrogène, l'influence néfaste de l'irradiation ne se manifestant nettement que dans les cas du zirconium non allié et des alliages relativement pauvres en cuivre (tableaux XII et XIV). Ainsi, après 3 250 heures d'irradiation à 600 ou 650°C en pile, correspondant à un flux de neutrons rapides intégré de 10^{20} n/cm² (flux instantané : $8,2 \cdot 10^{12}$ n/cm²/sec), en présence de gaz carbonique sous 60 bars renfermant 60 vpm de vapeur d'eau, les teneurs moyennes en hydrogène des divers alliages considérés sont très différentes et ces derniers se classent à cet égard dans un ordre remarquable (tableau XIV). Il semble d'ailleurs que l'enrichissement en hydrogène se poursuit lorsque le flux intégré passe de 10^{20} à 10^{21} n/cm². Plus précisément, l'absorption d'hydrogène serait plus importante, à flux intégré égal, lorsque le flux instantané augmente, par exemple de 10^{13} à 10^{14} n/cm²/sec.

IV - DISCUSSION

IV.1 - Caractères généraux de l'oxydation des alliages zircoivre

Comme dans le cas du zirconium, deux phénomènes interviennent simultanément :

- la formation d'une couche de zircone monoclinique, non stoechiométrique, par diffusion de l'oxygène dans cette dernière,
- la diffusion de l'oxygène dans l'alliage, pour y constituer une solution solide.

Remarquons à ce propos, que les énergies d'activation de diffusion de l'oxygène dans la zircone pure d'une part et dans le zirconium d'autre part, sont très différentes, soit respectivement 28 400 à 33 400 ± 3 100 cal/mole [64, 65] et 51 200 cal/mole [33, 34], ce qui montre que le premier processus doit bien être plus facile. Cette comparaison reste valable dans le cas des alliages zircoivre, comme en témoignent les

Tableau XIV - Comparaison des analyses d'hydrogène (en ppm) dans le zirconium ou divers alliages, à l'état initial et après une irradiation de 3 250 heures à 600 ou 650°C dans le réacteur TRITON en présence de gaz carbonique ($H_2O = 60$ vpm) sous pression de 60 bars.

Métal ou alliage	Etat initial	600°C	660°C
Zirconium non allié	7	269	326
Alliage Zr-Cu 0,5 - Mo 0,5	25	252	250
Alliage Zr-Cu 0,5 - Cr 0,3	22	85	120
Alliage Zr-Cu 1 - Cr 1,5	22	85	73
Alliage Zr-Cu 1,6	5	29	61
Alliage Zr-Cu 2,5	5	20	23
Alliage Zr-Cu 2,5 - Mo 0,5	-	17	31
Alliage Zr-Cu 2,5 - Cr 0,5	-	17	16

valeurs des coefficients de diffusion correspondants (tableau IX).

Quant à l'énergie d'activation E du processus global d'oxydation, elle diminue de 36 600 à 17 100 calories par mole lorsque la concentration en cuivre augmente de 1 à 4 % (figure 22)*, ce qui signifie effectivement que la vitesse d'oxydation k croît d'autant moins vite avec la température que le zirconium est plus chargé en cuivre. Mais en même temps, cette énergie d'activation s'éloigne de celle qui caractérise la diffusion de l'oxygène dans la zircone pure, qui vient d'être rappelée [64, 65], contrairement au cas du zirconium non allié où elle vaut 32 000 calories par mole, valeur que nous avons déterminée au chapitre II.

Cela indique que les processus de diffusion sont beaucoup plus complexes lors de l'oxydation des alliages que dans le cas du zirconium pur. En effet la présence de cuivre provoque une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal, même si elle est plus ou moins importante suivant la température. En outre, l'existence de nouvelles phases (composé Zr_2Cu et liséré interfacial) complique évidemment

* On sait que : $k = k_0 \cdot \exp \left(- \frac{E}{RT} \right)$. Donc si E décroît, k tend à croître. Mais, en fait, comme k diminue néanmoins, il faut que le terme préexponentiel k_0 diminue fortement.

Sur le plan atomistique, on peut penser que cela correspond à des sauts plus faciles, mais beaucoup moins nombreux, lorsque la teneur en cuivre augmente, soit que les lacunes $O_{\square}^{2+}$ et les cations Cu^+ se repoussent, soit que ces derniers s'associent aux lacunes d'oxygène.

Sur la figure 22, le terme entropique k_0 est d'ailleurs donné par l'intersection des droites représentant $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$ avec l'axe des ordonnées ; on voit que k_0 décroît effectivement lorsque la teneur en cuivre des alliages Zr-Cu augmente. Plus précisément, k_0 augmente lorsqu'on passe du zirconium non allié à l'alliage Zr-1 % Cu, et diminue ensuite ; on peut rattacher ce fait à l'introduction de précipités de Zr_2Cu dans le zirconium, puis à une coalescence de ces derniers, qui font varier l'entropie en sens opposés.

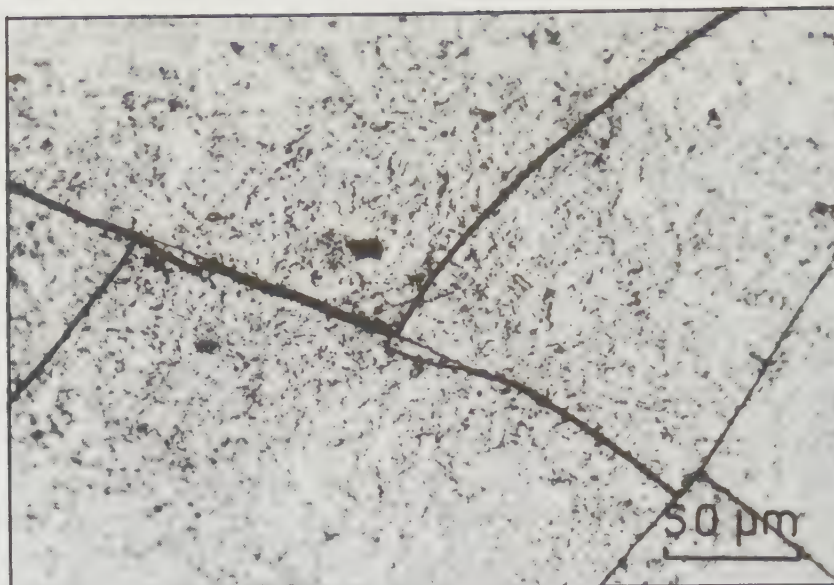


Figure 48 - Surface de l'oxyde formé sur l'alliage zircuivre 2,5 traité pendant 6 000 heures à 700°C dans le gaz carbonique sous 60 bars. Aspect d'une zone fissurée.

encore le schéma généralement admis pour le métal non allié, basé sur une diffusion simple de l'oxygène.

En tout cas, la couche de zirconium qui se développe à la surface des alliages zircuivre, à une température de l'ordre de 600°C par exemple, est initialement assez régulière ; leur cinétique d'oxydation est alors régie par les lois de la diffusion, ce que traduit l'établissement d'un régime parabolique. Mais elle perd cette régularité avec le temps ou lorsque la température s'élève ; ainsi, sous l'effet des contraintes dues à l'augmentation de volume importante accompagnant la transformation en oxyde, qui provoquent notamment un fluage progressif du métal, des fissures peuvent apparaître (figure 25, 32 et 48). Elles prennent même parfois naissance dans la zone de l'alliage fragilisée par l'oxygène dissous. Le gaz carbonique pénétrant par les fissures crée alors une oxydation locale plus importante de l'alliage ainsi mis à nu, ce qui entraîne un accroissement de pente des courbes représentant, en coordonnées logarithmiques, l'augmentation de poids des échantillons en fonction du temps (figure 21).

Mais il s'agit là seulement d'une "transition", c'est-à-dire en général du passage d'une cinétique pseudo-cubique à une cinétique pseudo-parabolique. Par contre, dans le cas du zirconium non allié, la prolifération des fissures cause une véritable dégradation aboutissant à un régime linéaire rapidement destructif (figures 3, 9 et 21).

Ainsi, du point de vue de l'oxydation, les alliages zircuivre se distinguent du zirconium ou de ses autres alliages essentiellement par leur insensibilité à la dégradation, liée à la résistance à la fissuration de leur oxyde. Il convient d'examiner les raisons de cette amélioration déterminante, à la lumière des divers faits expérimentaux précédemment établis.

IV.2 - Rôle de l'addition de cuivre

IV.2.1 - Le cuivre soluble dans la zircone

Par référence au cas du zirconium non allié, l'addition de cuivre entraîne un ralentissement de la diffusion de l'oxygène à travers la couche de zircone superficielle et rend cette dernière plus compacte. Il semble logique d'attribuer cet effet bénéfique à la présence de cuivre en solution dans la zircone formée sur les alliages considérés en présence de gaz carbonique.

L'analyse par diffraction de rayons X des couches obtenues entre 500 et 700°C n'y révèle que la présence de zircone monoclinique, sauf pendant les tout premiers stades de l'oxydation où apparaissent des traces de zircone quadratique au contact direct de l'alliage, dans une proportion qui croît avec la concentration en cuivre, mais sans apparence de cuivre ni d'oxyde de cuivre. Cela n'implique pas pour autant l'absence de cet élément, étant donné que le seuil de détection de la technique ainsi utilisée n'atteint pas 0,1 % en poids. Précisément, les analyses chimiques réalisées sur des écailles ou des prélèvements obtenus par abrasions successives, de même que les examens au microanalyseur à sonde électronique, ont montré que cette zircone contient pourtant bien du cuivre ; en outre, la seconde technique, quoique utilisée à sa limite de sensibilité, tend à indiquer que ce cuivre est assez uniformément réparti, exception faite de quelques nodules localisés. Il était donc permis de penser que, lors de l'oxydation, il se constitue en fait une solution de cuivre dans la zircone ; en admettant que cet élément se présente sous forme d'ions cuivreux Cu^+ , dont le rayon est exceptionnellement grand (0,96 Å), ce qui pourrait lui imposer de s'associer aux lacunes d'oxygène de l'oxyde pour pouvoir se loger dans le réseau de ce dernier, le processus du ralentissement de la diffusion de l'oxygène se trouverait alors également interprété [57].

Cependant, l'étude plus approfondie des couches d'oxyde a conduit à tempérer ce point de vue. Comme il a été indiqué précédemment, la concentration en cuivre résiduelle, déterminée par analyse chimique après attaque à l'acide nitrique, ne dépasse jamais 0,39 % en poids par rapport à l'alliage initial, et est le plus souvent très inférieure à cette valeur, même pour les alliages les plus chargés. Ce résultat a été précisé dans le cas de poudres de zircone précipitée et imprégnée de cuivre, puis calcinée, selon une technique décrite en annexe, la solubilité maximale du cuivre ayant alors été trouvée au plus égale à 0,1 % [81]. On peut donc bien conclure que cette valeur de 0,1 % représente la limite supérieure de la solubilité du cuivre dans la zircone monoclinique formée par oxydation des alliages zirconium-cuivre dans le gaz carbonique. Cette valeur très faible, qui représente sensiblement la moitié de la solubilité limite du cuivre dans le zirconium alpha, est cohérente avec le fait que la diffraction de rayons X s'avère impuissante à déceler la présence de cuivre dans la zircone issue des alliages Zr-Cu. Dans le cas d'un alliage Zr-1 % Cu oxydé dans l'oxygène, GREENBANK et HARPER [49] avaient avancé une valeur d'environ 0,4 % en poids, toujours par rapport au métal (soit 0,3 % par rapport à l'oxyde) ; il est possible que les "analyses ponctuelles" de ces auteurs aient été perturbées par la présence d'inclusions de cuivre.

Nous discuterons au chapitre suivant, d'une façon plus générale, le rôle des éléments d'addition solubles.

IV.2.2 - Etat du cuivre soluble

Sous quelle forme ce cuivre soluble peut-il se trouver dans la zircone ?

On peut envisager les oxydes CuO ou Cu_2O , un ou des composés entre ces oxydes et la zirconne, les ions Cu^{2+} ou Cu^+ , ainsi que les atomes neutres Cu .

Il n'existe que très peu de données sur le système $\text{ZrO}_2\text{-CuO}$ ou Cu_2O . GADALLA et WHITE [82], dont les résultats ne se rapportent malheureusement qu'à des températures supérieures à $1\,000^\circ\text{C}$, indiquent que rien ne permet d'accréditer une hypothèse antérieure selon laquelle il existerait des composés entre CuO et ZrO_2 (cf. Annexe).

D'ailleurs, d'après les considérations thermochimiques, la présence d'oxydes de cuivre dans la couche de zirconne est improbable, tout au moins tant que celle-ci reste compacte et adhérente ; en effet, l'activité de l'oxygène au sein de la zirconne doit être maintenue à une valeur très faible, imposée par la composition de cet oxyde dont la concentration en oxygène décroît régulièrement en fonction de la distance à l'interface oxyde-gaz, et en tous points nettement inférieure aux valeurs critiques correspondant aux équilibres $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ ou CuO [53]. Par exemple, la pression d'oxygène en équilibre avec la zirconne stoechiométrique est de l'ordre de 5×10^{-13} bars à $1\,100^\circ\text{C}$. Néanmoins la présence d'oxyde, surtout cuivreux, ne peut être totalement écartée en pratique dans un milieu solide où les équilibres ne sont pas facilement atteints, compte tenu des températures relativement basses considérées, et qui n'est jamais rigoureusement compact.

La présence d'atomes neutres de cuivre n'est pas favorisée, du fait de leur rayon important, soit $1,29 \text{ \AA}$, au lieu de $0,96 \text{ \AA}$ pour Cu^+ et $0,72 \text{ \AA}$ pour Cu^{2+} , à comparer avec $0,79 \text{ \AA}$ pour Zr^{4+} (tableau I). Cependant, comme les ions Cu^+ , ils pourraient trouver à se loger au voisinage de lacunes d'oxygène.

L'existence d'ions cuivre peut également être discutée, du fait du caractère très noble du cuivre par rapport au zirconium. Remarquons toutefois que, comme nous le verrons ci-après, la couche de zirconne paraît se former, au moins en partie, par oxydation de la phase intermédiaire de composition approximative Zr_2CuO qui pourrait éventuellement libérer des ions cuivre en se décomposant. La forme Cu^+ serait de toute façon plus probable que la forme Cu^{2+} .

On a beaucoup discuté des possibilités de substitution de cations étrangers dans la zirconne, à propos des mécanismes de maintien de cet oxyde sous forme cubique métastable à la température ordinaire. La zirconne monoclinique est apparentée à un réseau cubique (fluorine) déformé, le résultat de la stabilisation étant la diminution, voire la suppression, de cette déformation. Les ions étant considérés en première approximation comme des sphères indéformables, on a supposé que la distorsion du réseau est le fait des ions Zr^{4+} , trop gros pour se loger sans se déformer dans les cavités octaédriques de l'assemblage cubique compact des ions oxygène. La présence d'un gros cation stabilisant comme Ca^{2+} créerait alors des lacunes d'oxygène, afin que l'équilibre des charges soit maintenu, ce qui réduirait la déformation de l'empilement des anions O^{2-} ; d'autre part, ces derniers se trouveraient écartés, en conservant néanmoins un arrangement cubique à faces centrées, mais non compact [81].

En admettant que ces suppositions soient correctes, bien que la notion d'encombrement soit en réalité trop simpliste et donc insuffisante, on peut examiner si l'un des cations Cu^{2+} ou Cu^+ serait susceptible de jouer un rôle analogue à celui de Ca^{2+} . Pour cela, il s'agit de se reporter aux critères énoncés par STÖCKER [83] :

Tableau XV - Comparaison des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Y^{3+} stabilisants de la zircone et des cations Cu^+ ou Cu^{2+}

Cation	Zr^{4+}	Ca^{2+}	Y^{3+}	Mg^{2+}	Cu^+	Cu^{2+}
Rayon ionique r (Å)	0,79	0,99	0,93	0,66	0,96	0,72
Electronégativité	1,4	1,0	1,2	1,2	1,9	2,0
r/n (n = valence)	0,20	0,49	0,31	0,32	0,96	0,36
Configuration électronique de l'ion libre	$4 s^2 4 p^6$	$3 s^2 3 p^6$	$4 s^2 4 p^6$	$2 s^2 2 p^6$	$3 d^{10}$	$3 d^9$

On constate que (tableau XV) :

- les rayons ioniques de Cu^+ et Cu^{2+} sont respectivement comparables à ceux de Ca^{2+} et Zr^{4+} ;
- le critère d'encombrement ($\frac{r}{n} > \frac{r_{\text{Zr}^{4+}}}{4}$) n'est pas opposé à l'entrée de Cu^+ ou Cu^{2+} dans le réseau de ZrO_2 ;
- le critère de valence ($n < 4$) permet les deux substitutions ;
- par contre, le critère d'électronégativité ne semble pas favorable. En effet, les cations stabilisants ont tous une électro-négativité inférieure à celle de Zr^{4+} , contrairement à Cu^+ et Cu^{2+} ;
- enfin, les ions stabilisants ont tous une configuration ($n s^2, n p^6$), contrairement à la configuration $3 d^{10}$ et $3 d^9$ de Cu^+ et Cu^{2+} .

On voit que ces critères ne permettent pas de décider si les cations cuivreux ou cuivriques peuvent être substitués aux cations Zr^{4+} de la zircone, même cubique.

D'autre part, l'influence du déficit d'oxygène sur la solubilité du cuivre dans la zircone mérite d'être examinée. On pourrait penser que la présence de lacunes d'oxygène favoriserait la dissolution de Cu^{2+} , de taille comparable à celle de Zr^{4+} . Mais l'excès d'électrons résultant du défaut d'oxygène, et la grande différence d'électronégativité entre le zirconium et le cuivre, rendent peu probable l'existence de ce cation Cu^{2+} dans le réseau de ZrO_{2-x} [81]. Quant au cation Cu^+ , même s'il peut être accepté par ce réseau, son grand diamètre reste un obstacle à une solubilité étendue.

Devant ces considérations peu décisives, il a été tenté de préciser l'état d'oxydation du cuivre combiné à la zircone en faisant appel à la résonance paramagnétique électronique, qui permet de distinguer les ions Cu^{2+} ($3 d^9$) paramagnétiques des ions Cu^+ ($3 d^{10}$) ou des atomes Cu^0 qui ne le sont pas. En fait, les spectres obtenus sont complexes. Néanmoins, dans l'oxyde prélevé sur des échantillons d'alliages zircuivre traités sous gaz carbonique à température élevée, aucune raie n'a été observée, ce qui témoigne de l'absence d'ions Cu^{2+} ; au contraire, après traitement des mêmes fragments d'oxyde dans l'air à température élevée, les signaux de Cu^{2+} apparaissent, bien que leur intensité soit assez faible [81].

Compte tenu des considérations thermochimiques évoquées précédemment, nous admettrons donc que, dans les pellicules oxydées, le cuivre se trouve présent à l'état monovalent Cu^+ et/ou à l'état métallique neutre.

IV.2.3 - Le cuivre non soluble dans la zircone

L'expérience montre que l'addition de cuivre dans le zirconium ne devient vraiment efficace, du point de vue de la résistance à l'oxydation, qu'à partir des concentrations supérieures à 1 % environ, c'est-à-dire nettement supérieures aux solubilités maximales de l'ordre de 0,1 % dans l'oxyde ou 0,2 % dans le zirconium. Comment expliquer cette contradiction apparente ?

On peut déjà remarquer que le coefficient d'expansion lié à la transformation de la phase métallique en oxyde, et traduisant l'amplitude des contraintes mécaniques résultantes, tend évidemment à diminuer lorsque l'on passe du zirconium aux alliages zirconium-cuivre.

Mais il convient surtout de prendre en considération la constitution, au niveau de l'interface oxyde-alliage, du liséré métallique uniformément enrichi en cuivre et en oxygène [55, 78] (figures 37 et 38), qui ne se forme aisément que pour les concentrations relativement importantes en cuivre. On peut concevoir que l'oxyde se forme, à l'interface oxyde-alliage, par oxydation de cette phase, ce qui expliquerait que la répartition très hétérogène du cuivre dans l'alliage initial ne se retrouve pas dans l'oxyde auquel ce dernier donne naissance, même s'il n'y est que partiellement soluble. En tout cas, l'accumulation de cuivre à cet interface est nécessairement liée à un abaissement de la concentration en zirconium au même niveau ; d'où une autre cause de ralentissement de l'oxydation, le cuivre jouant en quelque sorte le rôle de diluant relativement inerte. LACOMBE et al. [78] ont également suggéré que cette zone relativement enrichie en cuivre pourrait être à l'origine d'une diminution des contraintes à l'interface oxyde-alliage ; on peut en effet penser qu'elle constitue une transition entre les deux principales phases. Enfin, l'existence d'un eutectique ternaire simple entre CuO et ZrO_2 à $1\,067^\circ\text{C}$, signalée par GADALLA et WHITE [82], pourrait être en faveur d'une meilleure plasticité de la zircone renfermant du cuivre.

Remarquons que le film de zircone quadratique parfois décelé à l'interface métal-oxyde par diffraction électronique pourrait jouer un rôle dans la nucléation de ce liséré. Le cuivre réparti dans l'alliage de façon hétérogène tendrait à se redistribuer uniformément dans ce film de zircone quadratique où il est nettement plus soluble, cette dernière se transformant ensuite en zircone monoclinique.

Il reste évidemment à expliquer pourquoi la concentration optimale en cuivre se situe entre 2,5 et 3 % en poids. En effet, les alliages titrant 4 % en poids de cuivre, ou davantage, ont une résistance à l'oxydation inférieure à celle des alliages de compositions précédemment délimitées. Or nous avons expérimenté des alliages encore plus riches en cuivre, dont le comportement est médiocre, et même le composé Zr_2Cu à l'état massif. Nous avons alors notamment constaté qu'après 400 heures d'exposition à 700°C dans l'anhydride carbonique, les échantillons de ce composé se désagrègent complètement en paillettes, dont l'analyse aux rayons X indique qu'elles sont constituées de zircone et de cuivre métallique. De même, des filaments de cuivre apparaissent dans les couches d'oxyde formées à partir des alliages dont la teneur en cuivre est supérieure à 4 % en poids ; la même observation a d'ailleurs été faite par GUERLET et LEHR [53] dans le cas d'un alliage à 15 % en poids de cuivre.

Aussi semble-t-il qu'à partir d'un certain seuil, le cuivre en très large excès par rapport à sa solubilité dans la zircone, et a fortiori dans le métal, passe en partie assez importante sous forme de gros nodules métalliques alignés dans la couche d'oxyde (figures 32, 33 et 34), dont l'homogénéité et la continuité se trouvent alors compromises et le caractère protecteur affaibli. Compte tenu de la grande irrégularité du profil du liséré interfacial en contact avec l'oxyde, cela doit d'ailleurs résulter de sa désagréation à ce niveau, par fissuration latérale, son épaisseur restant quasiment constante après une certaine durée d'oxydation, par suite d'un réapprovisionnement équivalent en cuivre du côté de la phase métallique ; en d'autres termes, on arriverait ainsi à un équilibre entre les vitesses de dismutation et de croissance du liséré, respectivement sur ses faces externe et interne. En outre, dans les alliages très chargés en cuivre, la taille des précipités devient relativement importante, ce qui rend ces alliages fragiles et n'est pas favorable à une bonne dispersion dans l'oxyde. On s'expliquerait ainsi que la résistance à l'oxydation des alliages considérés décroisse lorsque leur concentration en cuivre dépasse une valeur optimale située vers 3 % en poids.

On voit en tout cas que la concentration en cuivre dans les alliages doit, pour être efficace, dépasser largement la solubilité de cet élément dans le zirconium alpha. Par suite, ces alliages doivent bien renfermer des précipités de Zr_2Cu qui, tout en n'ayant pas d'action intrinsèque sur leur tenue à l'oxydation, constituent la source de cuivre nécessaire. On peut aussi noter que, au moins en partie grâce à ces précipités, les alliages zirco-cuivre présentent une résistance au fluage sensiblement supérieure à celle du zirconium non allié [72], constituant ainsi un support plus stable lors du développement de l'oxyde dont la tendance à la fissuration ne peut de ce fait qu'être réduite, compte tenu de sa plasticité relative.

Il reste que la supériorité de ces alliages du point de vue de la résistance à l'oxydation repose, non pas tellement sur une vitesse d'oxydation plus faible que celle du zirconium non allié à court terme, mais essentiellement sur l'absence de dégradation à long terme ; leur vitesse d'oxydation initiale peut même, dans certains cas, être relativement importante, notamment à 600°C (figure 21). Le problème de la dégradation sera examiné au chapitre suivant, mais on peut déjà remarquer que ce fait tend à faire attacher une importance accrue au liséré interfacial dont la constitution nécessite évidemment un certain temps.

CHAPITRE IV

SYNTHESE SUR L'OXYDATION DU ZIRCONIUM
ET DE SES ALLIAGES

Un premier point à relever à la suite de cette étude est que tous les nombreux alliages de zirconium expérimentés s'oxydent selon des mécanismes de base identiques à celui du zirconium, bien que quelques-uns se distinguent par certains phénomènes particuliers. Ils sont tous affectés par une diffusion de l'oxygène dans la phase métallique, outre la transformation progressive classique en oxyde, et la plupart subissent le phénomène de dégradation.

Le problème capital est précisément cette dégradation dont il y a intérêt à préciser les causes en vue de dégager des moyens de la retarder ou de l'éviter ; en effet, il est pratiquement assez secondaire que la vitesse d'oxydation d'un alliage soit initialement plus faible que celle d'un autre, si elle s'accroît fortement au bout d'un certain temps, relativement long (quelques centaines à quelques milliers d'heures suivant la température) à l'échelle des essais de laboratoire, mais restant néanmoins limité du point de vue des applications pratiques.

Toutefois, il convient évidemment d'examiner au préalable le mécanisme d'oxydation avant dégradation, période au cours de laquelle prédominent les processus "microscopiques" (diffusion), par opposition aux manifestations "macroscopiques" (fissuration, desquamation) ultérieures.

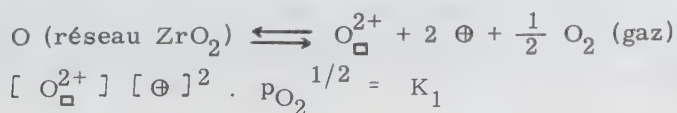
I - L'OXYDATION AVANT DEGRADATION

Pour discuter le mécanisme d'oxydation du zirconium, et a fortiori de ses alliages, il est essentiel de partir de la structure en défauts de la zircone.

I.1 - Les défauts réticulaires dans la zircone

Le modèle de défauts de la zircone reste un sujet de discussion très ouvert. Dans les travaux sur l'oxydation du zirconium, on considère en général que le processus déterminant est la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Corrélativement, on admet qu'il existe un équilibre simple entre la pression d'oxygène et la concentration en défauts dans l'oxyde.

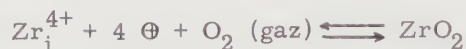
Si O (réseau ZrO_2) représente un atome d'oxygène sur un site normal du réseau, $O_{\square}^{2+}$ une lacune d'oxygène doublement chargée, et $\oplus$ un électron, on a :



Comme $[\oplus] = 2 [\text{O}_{\square}^{2+}]$, il vient :

$$[\text{O}_{\square}^{2+}] = 1/2 [\oplus] = \left(\frac{K_1}{4}\right)^{1/3} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (1)$$

Cependant la formation de cations interstitiels Zr_i^{4+} s'écrit :



$$[\text{Zr}_i^{4+}] \cdot [\oplus]^4 \cdot p_{\text{O}_2} = K_2$$

Comme $[\oplus] = [4 \text{Zr}_i^{4+}]$, il vient :

$$[\text{Zr}_i^{4+}] = 1/4 [\oplus] = \left(\frac{K_2}{256}\right)^{1/5} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/5} \quad (2)$$

Sur le plan thermodynamique, on doit a priori considérer la présence possible des deux types de défauts. La condition d'électroneutralité permet d'ailleurs d'écrire, en admettant que les cations soient entièrement ionisés :

$$2 [\text{O}_{\square}^{2+}] + 4 [\text{Zr}_i^{4+}] = [\oplus]$$

Si les lacunes d'oxygène prédominent (soit $[\text{O}_{\square}^{2+}] \gg [\text{Zr}_i^{4+}]$), leur concentration est donnée par l'équation (1), tandis que la concentration en cations interstitiels se détermine en faisant le rapport $\frac{(K_1)^2}{K_2}$:

$$[\text{Zr}_i^{4+}] = \frac{K_2}{(2 K_1)^{4/3}} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/3} \quad (3)$$

Au contraire, si les cations interstitiels prédominent (soit $[\text{Zr}_i^{4+}] \gg [\text{O}_{\square}^{2+}]$), leur concentration est donnée par l'équation (2), alors que celle des lacunes d'oxygène vaut :

$$[\text{O}_{\square}^{2+}] = \frac{K_1}{(4 K_2)^{2/5}} \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/10} \quad (4)$$

L'étude de l'influence de la pression d'oxygène constitue un moyen bien connu pour préciser le modèle de défauts dans les oxydes. Mais, dans le cas de la zircone, on voit que les exposants affectant le facteur pression, respectivement dans le modèle des lacunes $\text{O}_{\square}^{2+}$ (équation 1) et dans celui des interstitiels Zr_i^{4+} (équation 2), sont faibles et très voisins, soit $-1/6$ et $-1/5^{**}$. Il n'est donc pas surprenant que les trop rares études effectuées en ce sens n'aient pas permis de conclure de façon certaine. Ainsi ZrO_2 aurait

* La légère croissance de la vitesse d'oxydation trouvée expérimentalement, lorsque la pression du gaz oxydant augmente, n'est pas contraire à cette formule. En effet, plus cette pression est élevée, plus la concentration en lacunes d'oxygène est faible à l'interface oxyde-gaz. Or, comme la concentration en lacunes à l'interface métal-oxyde reste constante à une température donnée, le gradient de concentration en lacunes à travers la pellicule d'oxyde croît bien avec la pression du gaz, de même que la vitesse d'oxydation.

** Cela provient du caractère tétravalent du zirconium. Le calcul montre que, dans le cas d'un oxyde issu d'un métal bivalent par exemple, les exposants considérés valent respectivement $-1/6$ et $-1/3$, ce qui permet de distinguer plus aisément les deux types de défauts. A ce propos, on voit que la vitesse d'oxydation du zirconium dans la période parabolique doit a priori être peu influencée par la variation de pression de l'atmosphère oxydante, ce que nous avons effectivement vérifié (figures 3, 4 et 5).

une conductibilité électrique de type n^* aux pressions d'oxygène inférieures à 10^{-18} atmosphère, et de type p^{**} aux pressions supérieures à 10^{-10} atm., avec prédominance du transport d'anions aux pressions intermédiaires [84, 85]. Aux températures élevées (900 - 1 000°C), KOFSTAD et RUZICKA [86, 87] ont montré de leur côté que la zircone tend à passer de la forme n à la forme p pour des pressions d'oxygène relativement grandes, ou tout au moins à une configuration dans laquelle il y aurait moins de lacunes d'oxygène, tandis que des O^{2+} interstitiels commenceraient à apparaître, selon la formule schématique : $ZrO_2 - x + y \cdot$

En tout cas, aux températures moyennes (< 800°C), on peut considérer que la zircone non stoechiométrique courante est déficitaire en oxygène ; en d'autres termes, elle présente des lacunes d'oxygène et peut-être des ions zirconium interstitiels, le premier type de défaut étant de loin le plus important d'après la plupart des auteurs [88].

Mais il est d'autre part raisonnable de supposer que les impuretés déterminent les concentrations en défauts ponctuels. Suivant la teneur en impuretés, dont la valence sera en général inférieure à celle du zirconium, et dans des domaines de pression d'oxygène différents, la zircone pourra avoir une conductibilité, soit de type p , soit partiellement ou essentiellement ionique, soit de type n [87, 89].

Cette influence déterminante des impuretés explique à nouveau les résultats très dispersés obtenus dans les études sur la conductibilité électrique de la zircone. A fortiori, dans le cas où la zircone est formée par oxydation d'un alliage, on voit que son comportement et ses propriétés peuvent être fortement modifiés.

1.2 - Conséquences sur les pellicules d'oxydation

D'après ce qui précède, la couche d'oxyde formée par oxydation ménagée du zirconium peut se subdiviser en sous-couches possédant des propriétés électriques et diffusionnelles différentes. Ainsi, la strate externe sera probablement de type p , la strate médiane ionique ou mixte (ionique + électronique), et la strate interne de type n . Par exemple, les mesures électrochimiques de BRADHURST et al. [16] suggèrent que les films de zircone présentent une conductivité ionique appréciable, et que le transport d'électrons peut être déterminant par rapport à celui des lacunes d'oxygène, du moins sur une certaine épaisseur. De même, il a été montré [87] que la vitesse d'oxydation du zirconium est accrue lorsque l'on court-circuite électriquement la couche d'oxyde.

D'ailleurs, d'après certains auteurs, la situation pourrait encore être compliquée par l'intervention d'un processus de diffusion aux joints de grains, ou de court-circuit, surtout au-dessous de 600°C [3, 90]. En effet, les joints de grains peuvent agir comme source ou puits de défauts ponctuels. On évoque aussi l'éventualité d'une diffusion le long des chemins de dislocations.

Cependant, ces hypothèses visent à interpréter le fait que la vitesse de diffusion est dans certains cas plus rapide que ne le laisserait prévoir un mécanisme de diffusion simple dans le réseau. Or il n'est plus nécessaire d'y faire appel si l'on admet la présence d'une strate médiane d'oxyde à conductibilité ionique. En effet, le processus déterminant la croissance de cette strate serait essentiellement le transport de

* Non-stoechiométrie par excès de métal.

** Non-stoechiométrie par excès d'oxygène.

défauts électroniques ; par suite le profil de diffusion serait modifié, suggérant une diffusion rapide de l'oxygène.

D'un autre point de vue, l'énergie de formation des lacunes est abaissée dans les parties en traction*, et augmentée dans les parties en compression ; en conséquence, la concentration en lacunes doit varier suivant le signe et la valeur de la contrainte, et le gradient de densité en lacunes qui en résulte peut être la cause d'un fluage du type Nabarro-Herring, ou fluage par diffusion [91].

Par ailleurs, la présence d'impuretés ou d'éléments d'addition peut expliquer les déviations à la loi d'oxydation parabolique souvent observées. Par exemple, la solubilité des éléments étrangers dans la zircone peut être fonction de la pression d'oxygène en présence, de même que leur distribution entre les diverses sous-couches d'oxyde. Si la diffusion de l'oxygène est prédominante, les impuretés cationiques seront relativement immobiles. Mais l'oxydation se poursuivant, les impuretés présentes dans le film se trouveront en contact avec des pressions partielles d'oxygène croissantes. Leur solubilité variant avec la pression d'oxygène, il pourra se produire une redistribution des atomes d'impuretés, notamment depuis les sites normaux du réseau vers les joints de joints. Cela entraînerait des changements correspondants dans la concentration des défauts en fonction du temps, et donc des écarts par rapport à la loi parabolique pure [87].

On conçoit que ces effets se manifestent particulièrement pendant les premiers stades de l'oxydation, soit au cours des premières dizaines ou centaines d'heures. Aussi les cinétiques à court terme déterminées par les divers auteurs présentent-elles souvent des écarts notables. Bien qu'une meilleure reproductibilité puisse être obtenue notamment en soignant très précisément la préparation de surface des échantillons et en veillant au choix d'un métal ou d'un alliage aussi homogènes que possible du point de vue analytique, il apparaît que les résultats ainsi obtenus, aussi valables et intéressants soient-ils, restent souvent inséparables des conditions opératoires particulières utilisées. Par contre, lorsque l'on considère l'oxydation à long terme, dont l'intérêt pratique est évident, les perturbations initiales deviennent négligeables. En effet l'expérience montre que les taux d'oxydation de divers échantillons d'un même matériau peuvent différer notablement au début de l'essai, mais que ces différences s'amenuisent ensuite, lorsque le régime stable est atteint.

D'autre part, ce qui précède confirme qu'il est a priori très aléatoire de tenter d'appliquer la théorie de Wagner pour prévoir ou interpréter l'effet des divers éléments d'addition sur la vitesse d'oxydation du zirconium. Précisément, si l'on considère que la zircone formée est un semi-conducteur de type n, hypothèse très généralement admise, il faudrait introduire des éléments à valence plus grande que celle du zirconium pour faire diminuer la vitesse d'oxydation ; or ce n'est manifestement pas le cas du cuivre, ni d'ailleurs des autres éléments bénéfiques (Ca, Ni, voire Cr). Les principales raisons qui vont à l'encontre de cette démarche sont les suivantes :

- si une partie de la couche de zircone présentait une structure en défauts de type p, ce seraient au contraire les éléments d'addition de valence plus faible que celle du zirconium qui seraient bénéfiques, et inversement,
- les métaux étrangers pourraient, comme nous l'avons vu, modifier cette structure en

* D'une valeur $-\sigma \Omega$, Ω étant le volume d'une lacune, et σ la contrainte de traction [91].

défauts, et il est donc hasardeux de traiter à cet égard une zircone alliée comme une zircone pure.

- des éléments comme le cuivre et le nickel paraissent bien s'introduire dans la zircone, d'après diverses évidences, au moins en partie sous forme non oxydée. Dans ces conditions, leur présence n'interviendrait pas sur le nombre de lacunes ; en d'autres termes, ils seraient inertes vis à vis du processus d'oxydation. Cette hypothèse est cohérente avec le fait qu'un certain nombre d'éléments ne modifient pratiquement pas la vitesse d'oxydation.
- enfin, si la zircone formée présente un nombre de lacunes très grand, les effets de valence peuvent ne pas se manifester. A ce sujet, on doit remarquer que la dissolution d'oxygène dans le métal constitue une source de lacunes pour l'oxyde, conformément à l'expression :



Il faut donc, selon toute vraisemblance, faire intervenir d'autres mécanismes pour interpréter le comportement à l'oxydation des divers alliages de zirconium par rapport à celui du métal de base.

I.3 - Problème de l'accommodation des films d'oxyde sur le métal

Les pellicules d'oxyde qui se forment sur le zirconium ou ses alliages au début de l'oxydation sont protectrices et ne présentent aucune desquamation ni fissuration. On peut déjà remarquer que cette absence de desquamation initiale est surprenante, puisque le coefficient d'expansion lié au passage du zirconium à la zircone est très élevé. Les contraintes élastiques qui existent à l'interface métal-oxyde doivent être de l'ordre de $100\,000 \text{ kg/cm}^2$, d'après la différence des réseaux dans la configuration épitaxiale la plus favorable [92]. Pour d'autres métaux, cela se traduit par une desquamation prononcée ou une fissuration généralisée de l'oxyde. Il faut donc supposer que ces contraintes très importantes se relâchent par déformation plastique soit du métal support, soit de l'oxyde lui-même, soit de l'un et l'autre.

Une déformation importante du métal n'a été mise en évidence qu'à des températures relativement élevées, atteignant 700°C [31, 92], et après des durées d'exposition assez longues. D'ailleurs, le métal directement sous-jacent à l'oxyde est durci par la dissolution d'oxygène. A long terme, le rôle de la plasticité du film d'oxyde apparaît donc déterminant, d'autant que sa dureté entre 300 et 700°C semble souvent plus faible que celle du métal contaminé qui le supporte [80].

Précisément, DOUGLASS [80] a montré, par des mesures de microdureté à chaud, que les additions de fer, de nickel ou de chrome (sous forme d'oxydes) accroissent la plasticité de la zircone, alors que l'aluminium n'a pas d'effet. Quant à l'yttrium, il possède une influence durcissante.

D'autre part les films déficitaires en anions oxygène sont beaucoup plus plastiques que ceux constitués de zircone quasiment stoechiométrique [80] : or un film d'oxyde formé sur l'alliage Zr-2,5 Nb-0,5 Cu , en présence de vapeur d'eau pendant 64 jours à 500°C , a présenté une fissure normale à la surface, mais s'arrêtant au niveau de la sous-couche déficitaire en anions [93] ; cela montre que l'oxyde non-stoechiométrique était capable de se déformer pour ne pas se fissurer. De même les empreintes de microdureté pratiquées dans l'oxyde stoechiométrique sont généralement environnées de fissures, contrairement au cas de l'oxyde sous-stoechiométrique [80].

Il semblerait également que la variété cubique de la zirconite soit plus plastique que la variété monoclinique, du moins à haute température; mais on sait que la concentration en certains oxydes susceptibles de stabiliser cette zirconite cubique est élevée (par exemple 5 % CaO).

Il résulte de cette discussion que, s'il ne semble guère possible, ni efficace, d'augmenter la plasticité de la phase métallique contaminée par l'oxygène, il n'en est pas de même pour l'oxyde au moyen de certains éléments d'addition. Le développement d'études dans ce sens serait susceptible de fournir des données intéressantes pour interpréter le comportement des alliages.

Il faut également signaler que certains métaux comme le titane, le chrome, le vanadium et le zirconium, présents aux joints de grains de la zirconite, améliorent nettement sa résistance aux chocs thermiques [94].

II - LA DEGRADATION

L'expérience montre que, dans le cas du zirconium, la dégradation est liée à une fissuration généralisée des pellicules d'oxyde, et réciproquement, mais pas nécessairement à une desquamation; cette dernière n'intervient en effet qu'occasionnellement. Avant dégradation, on peut effectivement déjà observer quelques fissures éparses, mais qui ne modifient pas sensiblement la cinétique d'oxydation en raison de leur nombre limité. De même, le phénomène de transition (mais non de dégradation), affectant les alliages zircuiré dans certaines conditions, peut être rattaché à des ruptures locales, peu profondes et non évolutives de la couche d'oxyde (figures 25 et 32).

On peut remarquer, toujours dans le cas du zirconium non allié, que cette dégradation se manifeste pour des gains de poids d'autant plus grands que la température d'oxydation est plus élevée. Mais ces gains de poids croissants ne correspondent pas nécessairement à des épaisseurs d'oxyde situées dans le même rapport, car ils intègrent la fixation d'oxygène non seulement sous forme d'oxyde mais aussi par dissolution dans le métal. Or la contribution de ce dernier phénomène croît rapidement avec la température. En fait on arrive ainsi, compte tenu de la dispersion systématique sur les durées d'oxydation avant dégradation, à des épaisseurs d'oxyde formé au point de dégradation approximativement constantes ou même plutôt légèrement décroissantes lorsque la température s'élève.

On doit alors tenir compte du fait que la résistance au fluage du métal diminue assez vite lorsque la température croît de quelques centaines de degrés, alors que la plasticité de la zirconite pure varie peu dans le domaine de températures considéré, soit jusqu'à 700 ou 800°C.

Quant à la non-reproductibilité de la durée d'oxydation avant dégradation, on sait qu'elle provient d'un certain nombre de facteurs: différences d'état de surface initial du métal, légère variation de la teneur en impuretés de ce dernier, présence de traces d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'atmosphère gazeuse, qui provoquent de légères modifications dans la croissance, la texture et les propriétés de l'oxyde formé. En d'autres termes, cette dispersion témoignerait de l'extrême sensibilité et de l'instabilité de l'équilibre mécanique entre la couche d'oxyde et le substrat métallique.

II.1 - Fissuration des pellicules oxydées

La fissuration spontanée de la couche d'oxyde découle des facultés d'accom-

modation insuffisantes de la zircone et du zirconium l'un par rapport à l'autre. Elle dépend en premier lieu de la plasticité de l'oxyde formé. Mais la fragilisation du support immédiatement adjacent au métal, par suite de la dissolution d'oxygène, peut aussi intervenir, car il ne peut alors plus contribuer à l'accommodation de l'oxyde.

Ainsi, à la température ambiante, l'alliage Zr-2,5 % Cu contenant plus de 0,5 % d'oxygène se comporte de manière fragile ; quand la température s'élève, la limite entre zone ductile et zone fragile se déplace vers les concentrations en oxygène plus élevées; à 600°C, cette limite se situerait vers 5 % d'oxygène [74]. De même, à l'ambiante, la ductilité à la rupture d'un alliage zirconium-cuivre oxydé dépend uniquement de l'épaisseur de la zone métallique durcie par l'oxygène, et non de l'épaisseur de la zircone [72]. La ductilité à chaud est moins affectée par la pénétration d'oxygène, mais le raisonnement précédent reste qualitativement valable. On constate même l'apparition, lors d'essais de fluage de longue durée, et pour des déformations globales supérieures à 2 %, de fissures peu profondes dans la zone très riche en oxygène. Plus précisément, ces fissures se terminent à la limite de la zone fragile et de la zone ductile [72].

Cela étant, nous proposons ci-après un mécanisme probable de fissuration spontanée des couches de zircone formées sur le zirconium ou ses alliages au cours d'une oxydation à long terme, phénomène qui peut d'ailleurs paraître surprenant à première vue : puisque le coefficient d'expansion lié à la transformation du métal en oxyde est très supérieur à 1, soit de l'ordre de 1,5, cet oxyde devrait plutôt se desquamer ou se boursoufler que se fissurer. Cela conduit justement à considérer que le substrat métallique n'est pas indifférent.

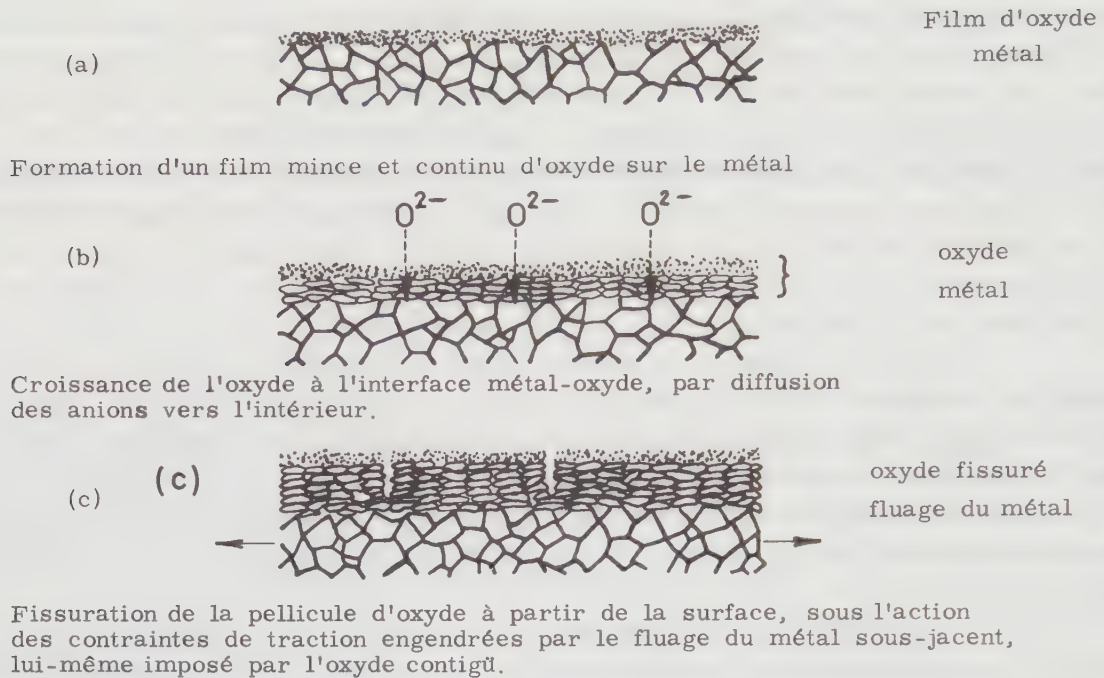
Le film de zircone primaire, c'est-à-dire celui qui correspond aux premières étapes de l'oxydation, est bien compact, les contraintes de compression qui tendent à y prendre naissance restant faibles du fait de sa minceur, et pouvant alors se relâcher grâce à sa propre accommodation sur le métal (figure 49 a). Mais l'oxydation se poursuivant par diffusion des anions vers l'intérieur, de nouvelles strates d'oxyde apparaissent sous ce film primaire (figure 49 b), et il se constitue ainsi une pellicule relativement épaisse qui applique au métal sous-jacent des contraintes suffisamment importantes pour induire un certain fluage de ce dernier ; en d'autres termes, c'est alors surtout le métal qui s'accommode à la présence de l'oxyde. Mais ce fluage du support place le film primaire en traction, de sorte qu'il se fissure (figure 49 c).

Cette séquence de phénomènes se reproduit évidemment à de nombreuses reprises au cours du développement de la couche d'oxyde, la fissuration prenant naissance dans les régions superficielles, puis s'étendant peu à peu en profondeur, à mesure que de nouvelles strates se trouvent concernées. Cette notion de strates successives paraît d'ailleurs bien en accord avec la présence de fissures longitudinales fréquemment constatées dans les couches d'oxyde épaisses, notamment dans le cas du zirconium non allié (figures 9 et 26) [38, 42].

Dans cette conception, on voit que la fissuration spontanée de la pellicule, c'est-à-dire abstraction faite des cycles thermiques éventuels qui accentuent cette fissuration selon un mécanisme plus complexe [57, 72], a pour cause première la déformation du métal support, bien que cette dernière soit imposée par l'oxyde*. Elle sera donc d'autant

* L'objection basée sur le fait que la dégradation, liée à la fissuration généralisée de l'oxyde, se manifeste pour des gains de poids d'autant plus grands que la température d'oxydation est plus élevée, se trouve écartée par l'absence de relation directe entre ces derniers et les épaisseurs d'oxyde correspondantes.

Figure 49 - Mécanisme de fissuration des pellicules d'oxyde formées sur le zirconium non allié.



moins importante que la résistance au fluage de ce dernier sera meilleure, comme c'est le cas pour les alliages zircuire par rapport au zirconium non allié, et encore davantage pour ces alliages trempés [72].

Les cycles thermiques accentuent la fissuration : en particulier, les fissures pénètrent alors souvent dans la zone métallique riche en oxygène. Dans ce cas, il est probable que le phénomène se développe au cours du refroidissement, le métal fragilisé se trouvant alors concerné parce qu'il se voit imposer une contrainte de traction importante du fait de la plasticité très faible de l'oxyde à basse température. Ensuite, la température s'élevant à nouveau, l'oxydation intéresse le métal à fond de fissure, de sorte que la fissuration progresse à chaque cycle et peut devenir spectaculaire.

II.2 - Mécanisme de la dégradation

II.2.1 - Cas du zirconium non allié

Cinq hypothèses principales ont été proposées pour expliquer la dégradation

dans le cas du zirconium non allié :

II.2.1.1 - L'idée selon laquelle la dégradation interviendrait lorsque la fragilisation du métal contigu à l'oxyde atteindrait une certaine valeur critique, entraînant la formation des fissures [52, 95], n'a pas été vérifiée. En effet, la dureté du métal contigu à l'oxyde tend plutôt à diminuer après la dégradation [40], et nous venons de voir que le rôle de l'oxyde ne saurait être négligé.

II.2.1.2 - La dégradation serait due à la transformation de la zircone noire non stoechiométrique en zircone blanche stoechiométrique. Ce changement stoechiométrique s'expliquerait soit par la saturation en oxygène du film d'oxyde [96, 97], soit par celle de la phase métallique sous-jacente [98]. Mais la durée d'apparition de la dégradation ne devrait alors être déterminée que par la vitesse de diffusion de l'oxygène, ce qui n'est pas le cas : en effet, cette durée dépend de l'épaisseur du métal [40]. En réalité, l'apparition de zircone blanche semble plutôt une conséquence qu'une cause de la rupture de l'oxyde.

II.2.1.3 - La dégradation serait liée à un changement cristallographique de l'oxyde, à savoir la transformation de la zircone cubique ou quadratique initiale en zircone monoclinique plus stable [99]. De nombreux résultats contraires font écarter cette hypothèse, la zircone monoclinique apparaissant bien avant la dégradation.

II.2.1.4 - La plupart des auteurs admettent que la rupture mécanique généralisée du film d'oxyde provoque la dégradation. Cette hypothèse paraît réaliste, bien qu'une concomitance rigoureuse entre le début de la fissuration de l'oxyde et l'apparition de la dégradation soit très difficile à établir [40]. En tout cas, aux températures très élevées (1 050°C), il ne se produit aucune fissuration significative quand la couche d'oxyde noir a atteint une épaisseur bien plus grande que celle pour laquelle des fissures seraient déjà apparues aux températures plus basses [40], ce qui montre bien l'importance des propriétés mécaniques respectives du métal et de l'oxyde ; mais elles doivent être considérées en interdépendance et non pas isolément.

II.2.1.5 - Enfin, en complément à la proposition précédente, on invoque un changement de propriétés de la zircone, imputable à sa recristallisation [40, 100]. En effet, dans le cas de la corrosion de monocristaux de zirconium par l'eau, il semble qu'une recristallisation induite par les contraintes mécaniques ou la fragmentation de l'oxyde accompagne le passage de l'oxyde noir protecteur à l'oxyde blanc non protecteur [100]. De même, COX [101] pense que la dégradation est liée à la création de pores à l'interface métal-oxyde à la faveur de la recristallisation, ou plus précisément de la transformation de l'oxyde d'abord amorphe en oxyde cristallisé.

Ce dernier processus semble à retenir, car la recristallisation s'apparente à la dégradation en ce sens que le brusque changement de pente caractéristique de cette dernière apparaît après une période d'incubation. De plus cette période devient plus courte lorsque la température s'élève ; or la recristallisation est d'autant plus plausible et rapide que la température est plus élevée.

D'ailleurs, la notion générale de recristallisation peut se rattacher à une transformation du film d'oxyde, initialement de type n, en une couche externe de type p, transformation qui modifie évidemment beaucoup les conditions de transport de l'oxygène.

II.2.2 - Cas des alliages zircuivre

Ces deux derniers points étant admis, il reste nécessaire d'examiner comment les éléments d'addition peuvent intervenir sur la dégradation, c'est-à-dire soit la favoriser, soit la retarder, soit même la supprimer. En effet, nous avons vu que les meilleurs alliages, et en particulier les alliages zircuivre, trouvent leur supériorité non pas tellement dans une vitesse initiale d'oxydation plus faible que celle du zirconium ou des autres alliages, mais bien plutôt par l'absence de dégradation à long terme (figure 21). C'est cet effet déterminant qu'il convient d'expliquer.

A cet égard, l'apparition de la dégradation et l'amplitude de l'oxydation après la dégradation dépendent des propriétés mécaniques du film d'oxyde et de son support, alors que la vitesse d'oxydation avant la dégradation était déterminée par la vitesse de diffusion dans l'oxyde.

Tout d'abord nous avons vu précédemment que la résistance au fluage du support métallique joue un grand rôle dans la fissuration des couches d'oxyde. Aussi, la résistance au fluage croissant lorsqu'on passe du zirconium non allié aux alliages zircuivre non trempés puis aux mêmes alliages trempés, il y a certainement là une première raison de la moindre sensibilité de ces alliages à la dégradation, surtout à l'état trempé.

Une seconde raison doit résider dans la meilleure plasticité de la zircone "imprégnée" de cuivre par rapport à la zircone pure. En effet les propriétés de la couche d'oxyde interviennent d'autant plus que le support est plus résistant au fluage. Or précisément, nous avons montré qu'une fraction de la concentration en cuivre des alliages zirconium-cuivre passe dans l'oxyde auxquels ils donnent naissance, soit sous forme de cations Cu^+ soit en restant à l'état métallique [48, 53, 57, 81]. En outre, par rapport au cas des alliages simplement corroyés et recuits, la distribution plus fine et plus régulière du cuivre observée dans les alliages trempés (figure 1) doit se retrouver dans la couche de zircone correspondante, dont la plasticité serait de ce fait nettement améliorée et qui pourrait donc plus facilement contribuer au relâchement des contraintes, sans fissuration.

Il faut d'ailleurs remarquer que, si le support métallique trempé est relativement plus résistant au fluage qu'à l'état non trempé, il autorisera un niveau de contraintes plus élevé, à partir duquel il commencera de nouveau à se déformer ; mais cette déformation restera moindre, et sera évidemment mieux acceptée par un oxyde plus plastique.

Ainsi, le traitement de trempe appliqué aux alliages zirconium-cuivre leur permet de supporter sans fluage des contraintes plus élevées, c'est-à-dire des couches d'oxydes plus épaisses, ce qui retarde ou même empêche la réalisation des conditions de la fissuration (figure 40) ; corrélativement, la vitesse d'oxydation s'en trouve diminuée (figure 41). Ainsi, ces deux effets étant coopératifs, la fissuration n'intervient pratiquement plus, même à très long terme ; conséquence particulière, le phénomène de transition, consistant en l'apparition d'une cinétique plus rapide au bout d'une certaine durée d'oxydation et affectant fréquemment les alliages à 1,6 pour cent de cuivre [55, 57], se trouve écarté lorsqu'ils ont été trempés.

La relative plasticité de la zircone "imprégnée" de cuivre explique d'ailleurs que cette transition n'évolue pas vers une réelle dégradation, car les quelques fissures responsables de ce phénomène ne se développent pas et restent peu profondes. On peut aussi remarquer qu'après la transition, l'oxyde ne présente que de rares plages blanches (figure 50), alors que ces dernières tendent à se généraliser après la dégradation du zirconium non allié.

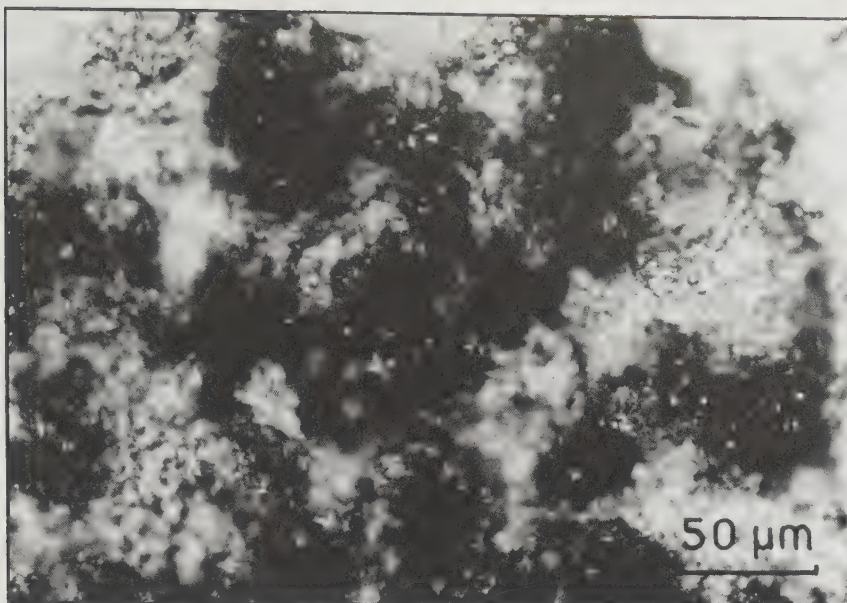


Figure 50 — Aspect micrographique de la surface de la couche d'oxyde formée sur une plaquette d'alliage zircuivre 3, après traitement de 6000 heures à 700°C dans le gaz carbonique sous 60 bars.

II.2.3 - Généralisation aux divers alliages

Il convient maintenant de tenter d'étendre le raisonnement aux divers alliages, le problème consistant essentiellement à apprécier l'effet de divers éléments étrangers présents dans la zircone sur les propriétés mécaniques des pellicules correspondantes.

PORTE et al. [47] pensent que la dégradation serait surtout liée à la dimension de l'ion de l'élément d'addition. Ils invoquent à cet effet les distorsions du réseau de l'oxyde, entraînées par l'incorporation des éléments étrangers en solution solide, distorsions d'autant plus importantes que les différences de rayons ioniques entre le métal étranger et le métal de base sont plus grandes. Ce film d'oxyde serait alors sous forte contrainte et se fissurerait. Cette suggestion, insuffisante par elle-même, devient plus intéressante si elle est introduite dans une conception plus large, prenant en considération trois facteurs principaux : l'effet de valence, l'effet de rayon ionique et l'effet de solubilité.

II.2.3.1 - Effet de valence

Si l'on part de la notion de contraintes, imputables au coefficient d'expansion important entre Zr et ZrO_2 , et qui se manifestent surtout à l'interface métal-oxyde, on peut penser que l'introduction de lacunes supplémentaires dans l'oxyde doit entraîner une contraction de son réseau; d'où un coefficient d'expansion plus faible, et une moindre propension à la fissuration, donc à la dégradation. En bref, les lacunes supplémentaires doivent agir comme source de relaxation des contraintes. Le fait que la dégradation ne se manifeste pas

tant que l'oxyde reste noir et sous-stoechiométrique, renfermant donc des lacunes anioniques stables, est cohérent avec cette interprétation. Nous avons d'autre part déjà indiqué que l'énergie de formation des lacunes s'abaisse dans les parties en traction et s'accroît dans les parties en compression [91] .

Or, tout au moins dans les pellicules relativement minces, donc non encore dégradées, la zircone se comportant en première approximation comme un semi-conducteur de type n, déficitaire en oxygène, les éléments d'addition dont la valence est inférieure à celle de Zr^{4+} y favorisent la formation de lacunes anioniques supplémentaires, donc doivent bien retarder la dégradation. La présente étude confirme effectivement que les additions de cuivre et de nickel interviennent dans ce sens. Il est vrai que l'effet néfaste d'un certain nombre d'autres éléments, tels que l'aluminium, l'étain, le silicium, n'est pas cohérent. Mais on peut penser qu'il faut prendre en considération, non seulement le nombre de lacunes, mais aussi leur plus ou moins grande stabilité, ainsi d'ailleurs que les solubilités des éléments dans la matrice de zircone, qui dépendent des rayons ioniques respectifs.

II.2.3.2 - Effet de rayon ionique

Précisément, il apparaît que l'aluminium et le silicium, éléments très néfastes, ont des rayons ioniques particulièrement petits (respectivement 0,51 et 0,42 Å (tableau I). De plus, l'aluminium présente une solubilité assez élevée dans la zircone, et le silicium une solubilité notable (tableau VI). Ces éléments doivent accroître les contraintes de traction, de sorte que la stabilité des lacunes serait amoindrie.

Au contraire, la présence de cuivre dans la zircone doit, en raison de la grande taille des ions Cu^{+} , stabiliser solidement les lacunes. Cela pourrait d'ailleurs contribuer à expliquer le fait qu'en l'absence d'oxygène libre, l'oxyde noir issu des alliages zircuire ne se transforme que très difficilement en oxyde blanc [40] ; il en est effectivement ainsi en présence de gaz carbonique (figure 50). En outre, des lacunes stables doivent se former préférentiellement à l'interface métal-oxyde riche en cuivre, par suite du mécanisme de relaxation décrit précédemment.

Certes, ce raisonnement ne s'applique pas au cas de l'addition de nickel (0,69 Å pour Ni^{2+}) ; mais la différence entre les rayons ioniques de Ni et Zr est faible. Il serait également infirmé dans le cas de l'or, dont le rayon ionique est pourtant considérable (1,37 Å pour Au^{+}), et dans celui de l'argent (1,26 Å pour Ag^{+}) ; on peut penser que cela est dû au caractère très noble de ces métaux, ne leur permettant pas de s'ioniser aisément, ainsi que précisément à la trop grande taille de leurs ions, rendant pratiquement nulle leur solubilité dans la zircone.

II.2.3.3 - Effet de solubilité

Il apparaît que ce sont surtout les éléments peu solubles dans la zircone, mais non totalement insolubles, qui retardent la dégradation. En effet, leur faible solubilité les conduit précisément à s'accumuler du côté métallique de l'interface métal-oxyde pour y constituer une phase distincte (cas de Cu et Ni) (figures 37, 39, 51 et 52), en agissant néanmoins sur la structure en défauts de la zircone. Au contraire, les éléments relativement très solubles (Al, Si, Nb, Sn) sont néfastes. Quant aux éléments moyennement solubles comme le chrome, ils sont peu efficaces et ne constituent d'ailleurs pas de liseré interfacial (figure 53). Ce facteur solubilité est donc très important.

II.2.3.4 - Autres facteurs

Il faut également remarquer que les coefficients d'expansion entre Cu_2O et Cu (1,64) ou NiO et Ni (1,65), ou encore Cr et Cr_2O_3 (2,07) sont voisins de (et légèrement supérieurs à) celui de ZrO_2 par rapport à Zr (1,56). Au contraire, cette caractéristique vaut par exemple 1,28 pour $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, 1,33 pour SnO_2/Sn , 2,27 pour SiO_2/Si et 2,69 pour $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ (tableau XVI) [4]. Bien que les oxydes de cuivre et de nickel ne semblent pas présents dans la zirconite issue des alliages correspondants, on peut supposer que cette notion intervient néanmoins au niveau du liseré interfacial, étant donné sa richesse en oxygène.

D'autre part, l'introduction de lacunes supplémentaires dans la zirconite, source de relaxation, ne doit pas nécessairement être limitée à des lacunes anioniques. On peut aussi envisager la formation de lacunes du métal étranger, plus stables que les lacunes d'oxygène, puisque c'est ce dernier élément qui diffuse. Or ce résultat devrait correspondre à la présence d'additions métalliques donnant naissance à des oxydes de type p (tableau XVI).

Enfin, rappelons l'effet éventuel des éléments d'addition sur la plasticité des pellicules de zirconite, facteur évoqué précédemment.

II.2.3.5 - En résumé, il s'avère que les éléments d'addition susceptibles de retarder ou écarter la dégradation, phénomène systématique lors de l'oxydation du zirconium pur ou des mauvais alliages, doivent notamment satisfaire en général aux principales conditions suivantes :

- avoir une valence plus faible que Zr^{4+} ,
- être peu solubles dans la zirconite, mais non insolubles,
- posséder des rayons ioniques modérément supérieurs à celui du zirconium,
- former des oxydes présentant des coefficients d'expansion modérément supérieurs à celui de ZrO_2 par rapport à Zr,
- éventuellement, former des oxydes déficitaires en cations, c'est-à-dire de type p.

À première vue, la première condition va entièrement à l'encontre de la théorie de Wagner ; cependant il faut rappeler que nous ne nous préoccupons pas ici de la vitesse d'oxydation parabolique proprement dite, mais de la probabilité de la dégradation.

Quoi qu'il en soit, on peut constater que ces conditions sont bien vérifiées (à la seule exception de la troisième dans le cas du nickel) pour les additions de Cu, Ni, Cr à caractère bénéfique, et ne le sont pas pour celles de W, Mo, Ta, Ti, Nb, Sb, Pb, Al et Si, à caractère néfaste (tableau V). Les cas du calcium et du magnésium, éléments favorables, sont certainement très particuliers, en raison de la très grande stabilité des oxydes correspondants, supérieure à celle de la zirconite, et même de leur aptitude à former des carbonates.

Remarquons néanmoins encore qu'en ce qui concerne la vitesse d'oxydation avant dégradation, l'effet bénéfique de l'addition de cuivre, ou des éléments de faible valence, serait cohérent avec la théorie de Wagner si l'on admettait que la zirconite renferme des anions oxygène interstitiels, et non pas seulement des lacunes d'oxygène, hypothèse avancée par quelques auteurs [84, 85, 87], ainsi que nous l'avons signalé au début de ce chapitre. En effet, dans ce cas, la présence d'éléments de faible valence dans la zirconite entraînerait un abaissement de la concentration en anions interstitiels, donc de la vitesse de diffusion de l'oxygène.

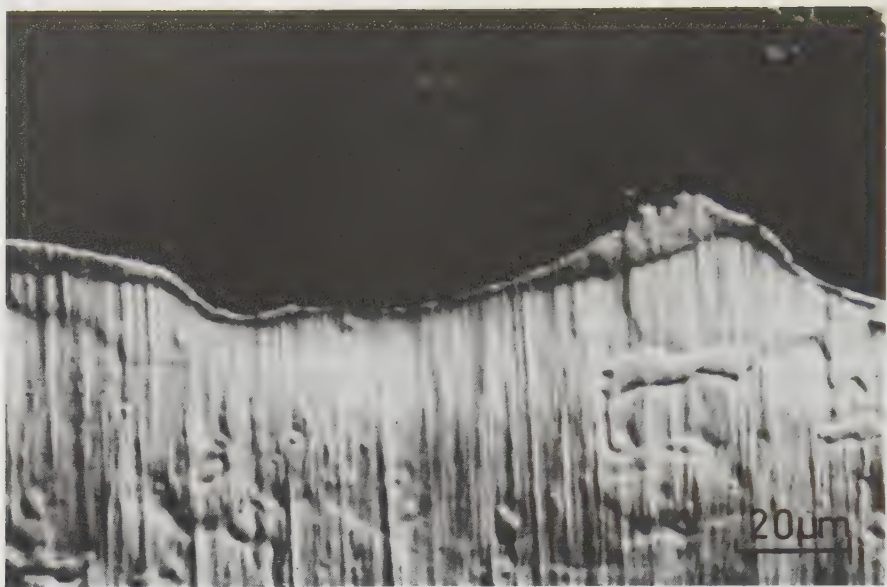


Figure 51 - Alliage Zr-1,5 % Ni. Présence d'un liséré interfacial après exposition de 6 900 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous 60 bars. Polissage mécanique et examen en contraste interférentiel.

Tableau XVI - Modèles en défauts réticulaires de divers oxydes aux températures modérées (< 1 000 °C) et coefficients d'expansion par rapport au métal initial [4]

Type n : excès de métal
Type p : défaut de métal
Type i : semi-conducteur intrinsèque (électrons libres + trous positifs)
Type a : caractère amphotère (type p, type n ou intrinsèque).

Oxyde	Ag ₂ O	Al ₂ O ₃	BeO	CaO	Cr ₂ O ₃	Cu ₂ O	CuO	FeO	Fe ₃ O ₄	MgO	MnO	Mn ₃ O ₄	MoO ₂	NbO
Type de défauts	p	n	n	n	p	p	i	p	p	n	p	p	i	
Coefficient d'expansion	1,56	1,28	1,68	0,64	2,07	1,64	1,72	1,75	2,10	0,81	1,79	2,15	2,10	1,37

Oxyde	Nb ₂ O ₅	NiO	PbO	Sb ₂ O ₃	SiO ₂	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	VO	V ₂ O ₅	ZnO	ZrO ₂
Type de défauts	n	p	p		n	n	n	i	i	n	i	n	n	n
Coefficient d'expansion	2,68	1,65	1,31	1,44	1,88	1,32	2,50	1,20	1,46	1,73	1,51	3,19	1,55	1,56

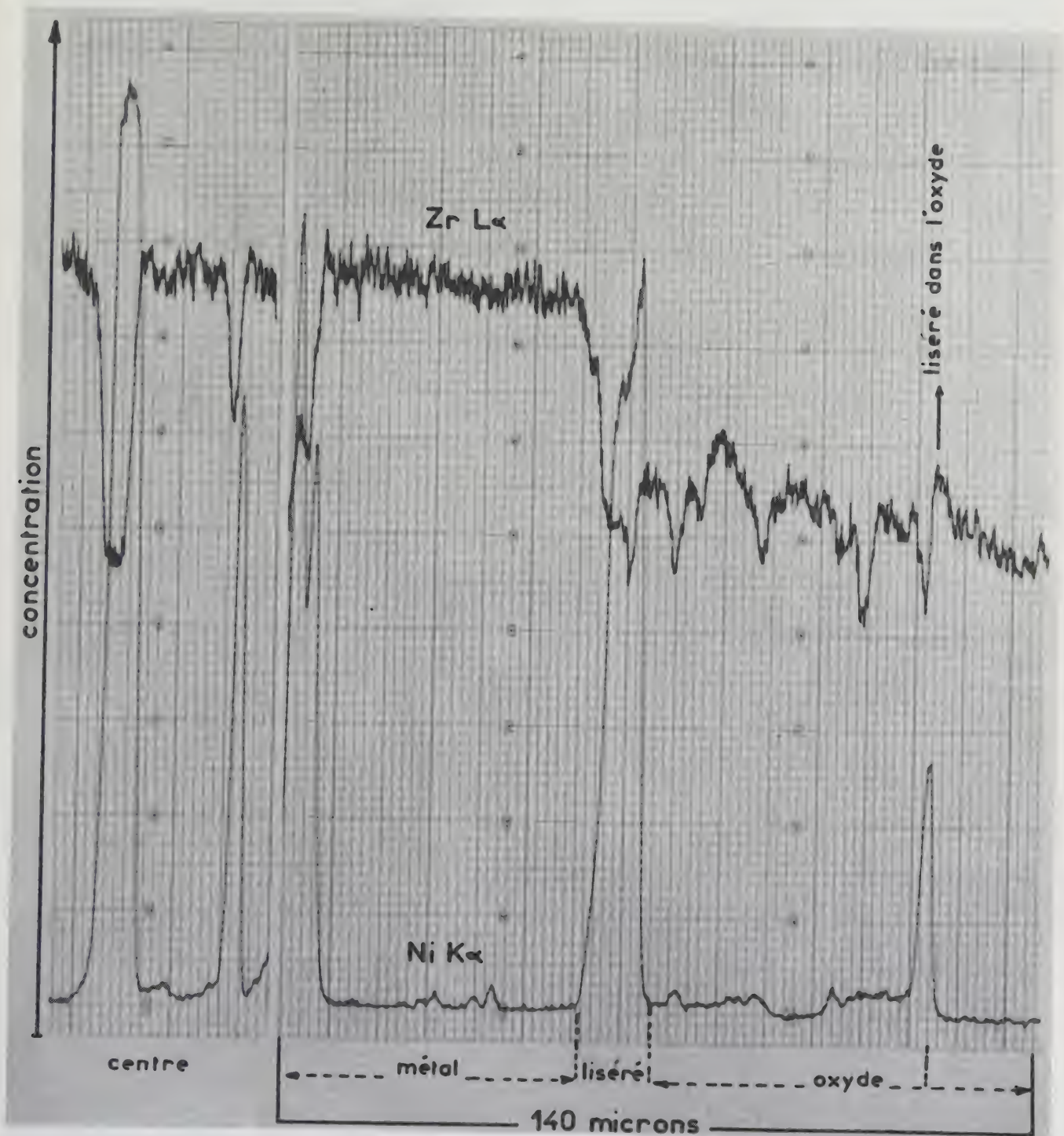


Figure 52 - Analyse à la microsonde électronique d'un échantillon d'alliage Zr-1,5 % Ni traité pendant 6 900 heures à 600°C dans le gaz carbonique.

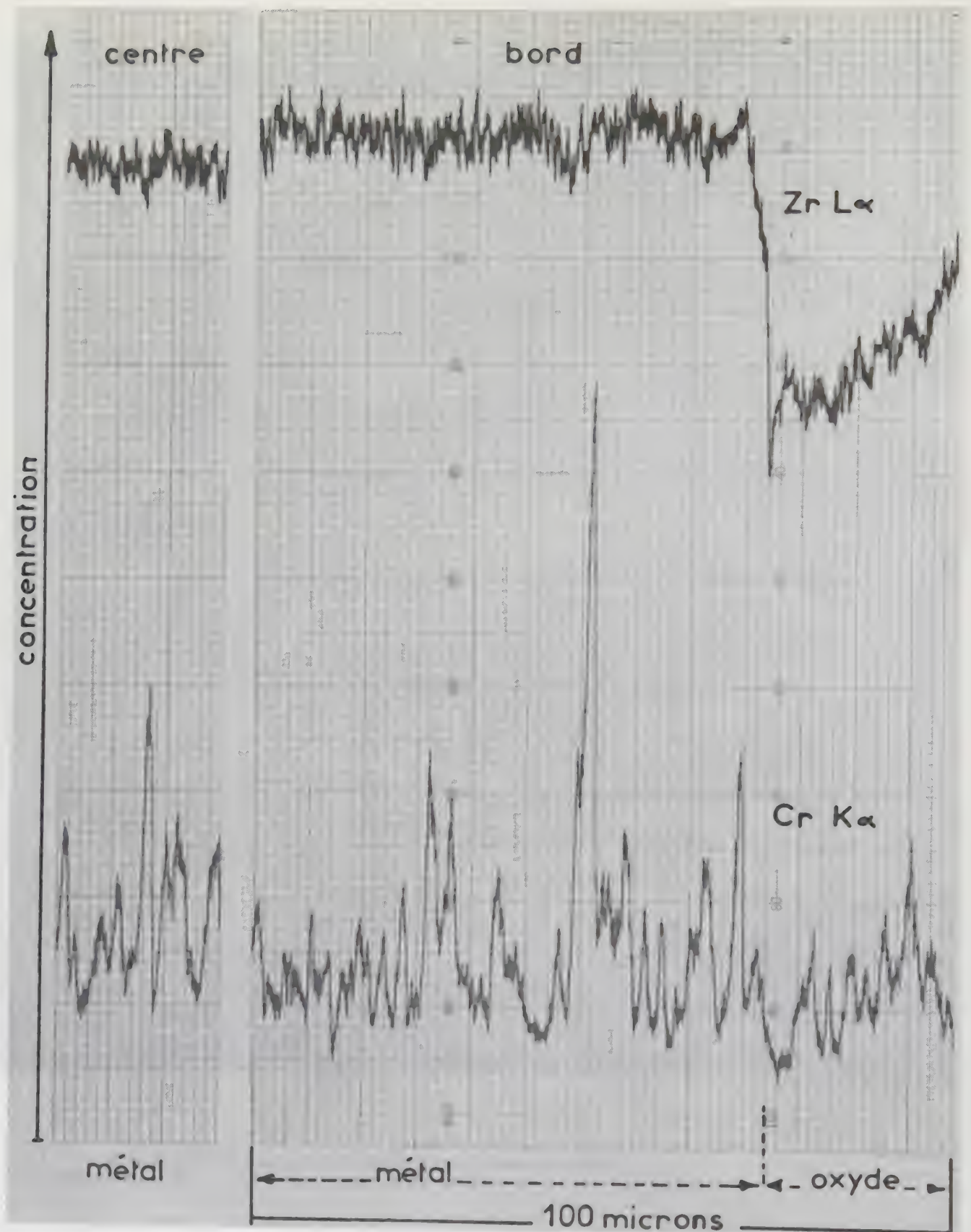


Figure 53 - Analyse à la microsonde électronique d'un échantillon d'alliage Zr-0,5 % Cr, traité pendant 4 400 heures à 500°C dans le gaz carbonique.

CHAPITRE V

PROTECTION DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES

PAR DES REVETEMENTS METALLIQUES

Parmi les deux problèmes essentiels que soulève l'oxydation du zirconium, à savoir le développement classique d'une couche d'oxyde sensible à la fissuration et la dissolution fragilisante d'oxygène dans le métal, de caractère plus spécifique, nous venons de montrer que le premier peut être limité dans une large mesure par l'addition de cuivre. Mais le second reste entier, aucun élément d'addition n'étant efficace à cet égard.

En particulier nous avons espéré résoudre, au moins partiellement, ce problème à l'aide d'additions de métaux ayant une affinité pour l'oxygène encore plus grande que celle du zirconium, l'idée étant de les amener à piéger l'oxygène aux dépens du zirconium. Mais les rares éléments répondant à cette condition (béryllium, calcium, yttrium) (tableau III) se sont révélés décevants (tableau V). Il est probable que leurs concentrations dans le zirconium devraient être relativement élevées pour intervenir à cet égard, par exemple selon un phénomène d'oxydation interne sous forme de particules d'oxyde. Or, à l'exception peut-être de l'yttrium, il est quasiment impossible de préparer de tels alliages à haute teneur.

Aussi avons-nous été amenés à envisager sa solution dans une voie différente, c'est-à-dire celle des revêtements métalliques protecteurs. Cette technique s'apparente au développement d'alliages, en ce sens qu'elle conduit à la constitution de couches riches en éléments étrangers ou même constitués de composés intermétalliques.

Ces couches n'étant mises en oeuvre que sous une épaisseur très faible, on voit qu'il devient alors possible de s'affranchir de la limitation volontaire de forte dilution imposée dans le cas des alliages. En outre les alliages massifs riches en éléments d'addition sont le plus souvent inutilisables en raison de leur fragilité, ou sont même d'élaboration très difficile.

Les essais de corrosion destinés à qualifier ces revêtements ont été effectués comme précédemment dans le gaz carbonique sec (c'est-à-dire renfermant en moyenne seulement 20 et au plus 50 vpm de vapeur d'eau), soit sous pression atmosphérique, soit sous pression de 60 bars.

I - REVETEMENTS A BASE DE CUIVRE

Le cuivre étant l'élément d'addition conduisant aux alliages les moins oxydables, il était permis de penser que la formation d'une couche superficielle enrichie en cet élément pourrait constituer une solution intéressante. D'ailleurs le cuivre, déjà presque inerte en présence de gaz carbonique pur, reste totalement inattaqué dès que celui-ci

renferme un peu d'oxyde de carbone, ce qui est pratiquement toujours le cas dans les réacteurs. Cependant, étant assez capturant, ce métal ne pouvait être utilisé qu'en couche mince (tableau XVII). En outre, son coefficient de dilatation très supérieur à celui du zirconium faisait déjà apparaître un facteur défavorable quant à l'adhérence des revêtements au cours de cycles thermiques.

Le diagramme zirconium-cuivre présente six composés, dont plusieurs restent mal connus (tableau I) [61, 102]. Le plus important à considérer dans cette étude est Zr_2Cu , composé stable en présence de la solution solide de zirconium alpha saturée en cuivre (figure 16).

Tableau XVII - Section efficace d'absorption Σ_a pour les neutrons thermiques et coefficient de dilatation α entre 20 et 600°C des métaux considérés.

Métal	Σ_a (cm ⁻¹)	α (cm.cm ⁻¹ .°C ⁻¹)
Zr	0,0075	$7,8 \times 10^{-6}$
Cu	0,277	$18,5 \times 10^{-6}$
Al	0,0123	$28,7 \times 10^{-6}$
Cr	0,213	$9,2 \times 10^{-6}$
Mo	0,142	$5,6 \times 10^{-6}$

I.1 - Réalisation

Trois techniques s'adaptent particulièrement bien au dépôt du cuivre sur le zirconium :

- le déplacement chimique à partir d'une solution aqueuse d'un sel de cuivre, tel que le nitrate ;
- la voie électrolytique ;
- l'évaporation sous vide.

La première technique conduit généralement à des couches présentant des lacunes. La seconde permet d'obtenir des dépôts très continus, mais souvent peu adhérents, et donnant lieu à des "cloques" lors des traitements thermiques ultérieurs. Au contraire, l'évaporation sous vide de ce métal est relativement aisée et conduit à des couches régulières. C'est donc cette dernière technique qui a été la plus utilisée.

Dans le cas où un traitement thermique sous vide est effectué après le dépôt, la couche formée évolue alors rapidement dans le sens de la formation du composé Zr_2Cu ; aussi le revêtement final est-il généralement entièrement constitué par celui-ci.

I.2 - Propriétés

Si les revêtements de cuivre amènent dans tous les cas une certaine amélioration de la résistance à l'oxydation du zirconium non allié dans le gaz carbonique à 600°C, les cinétiques de corrosion des échantillons ainsi revêtus restent cependant moins favorables que celle de l'alliage zirconium-cuivre à 2,5 % de cuivre. Il en est généralement de même si le support est constitué par cet alliage.

Lorsque le dépôt n'a pas subi de traitement thermique, une pellicule de cuivre métallique subsiste après oxydation au-dessus de la couche de zircone formée (figure 54), ce qui montre que le revêtement n'est pas adhérent au support et se trouve très perméable à l'oxygène. Dans le cas contraire, le cuivre se transforme en composé Zr_2Cu au cours du traitement thermique, et l'on obtient une couche mixte constituée de cuivre et de zircone, d'où le cuivre se trouve parfois expulsé sous forme de "champignons" (figure 55).

Cela témoigne à nouveau de la faible solubilité de ce métal dans l'oxyde considéré, ainsi que la mauvaise résistance à l'oxydation des alliages riches en cuivre ou même du composé Zr_2Cu massif.

D'autre part, dans tous les cas, la diffusion de l'oxygène dans le zirconium ou l'alliage sous-jacent n'est ni évitée, ni ralentie, du fait de la présence de zircone à leur contact, qui joue le rôle de source d'oxygène.

II - REVETEMENTS A BASE D'ALUMINIUM

L'aluminium est un élément assez peu capturant pour les neutrons thermiques (tableau XVII) et il résiste bien à l'oxydation dans le gaz carbonique, grâce à la formation d'une couche d'alumine protectrice. Par contre, la proximité de son point de fusion ($660^\circ C$) interdit pratiquement son emploi à l'état libre. Nous nous sommes donc efforcés de développer des revêtements dans lesquels l'aluminium déposé est entièrement transformé en composés intermétalliques par un traitement thermique subséquent.

Le diagramme zirconium-aluminium présente neuf composés intermétalliques (tableau I), dont certains restent hypothétiques [61], mais le composé $ZrAl_3$ se forme préférentiellement par diffusion [103].

II.1 - Réalisation

Après l'exploration d'un certain nombre d'autres techniques (trempé dans un bain fondu, schoopage, dépôt en phase gazeuse), ayant abouti à des résultats peu concluants, nous avons retenu exclusivement l'évaporation sous vide, qui est d'ailleurs particulièrement facile dans le cas de l'aluminium. L'épaisseur du dépôt initial est comprise entre 3 et 10 microns.

Le traitement thermique subséquent est effectué sous vide, généralement pendant 1 à 24 heures à 600 ou $650^\circ C$. L'aluminium est alors transformé en composés intermétalliques, principalement $ZrAl_3$, la phase $ZrAl_2$ pouvant également apparaître en faible quantité. L'excès d'aluminium non transformé se desquame à l'issue de l'opération, par suite de la grande différence entre son coefficient de dilatation et celui du support (tableau XVII). La figure 56 montre l'aspect en coupe d'un tel revêtement, juste après traitement thermique.

II.2 - Propriétés

Les propriétés protectrices de ce type de revêtement ont été éprouvées en exposant à $600^\circ C$, dans le gaz carbonique purifié, des plaquettes de zirconium et de zircuivre (titrant 1, 1,6 ou 2,5 % de cuivre en poids), revêtues ou non. Les cinétiques d'oxydation globales obtenues pour le zirconium ou le zircuivre revêtus sont nettement plus lentes que celles relatives à l'alliage zircuivre 2,5 non revêtu qui est pourtant l'alliage de

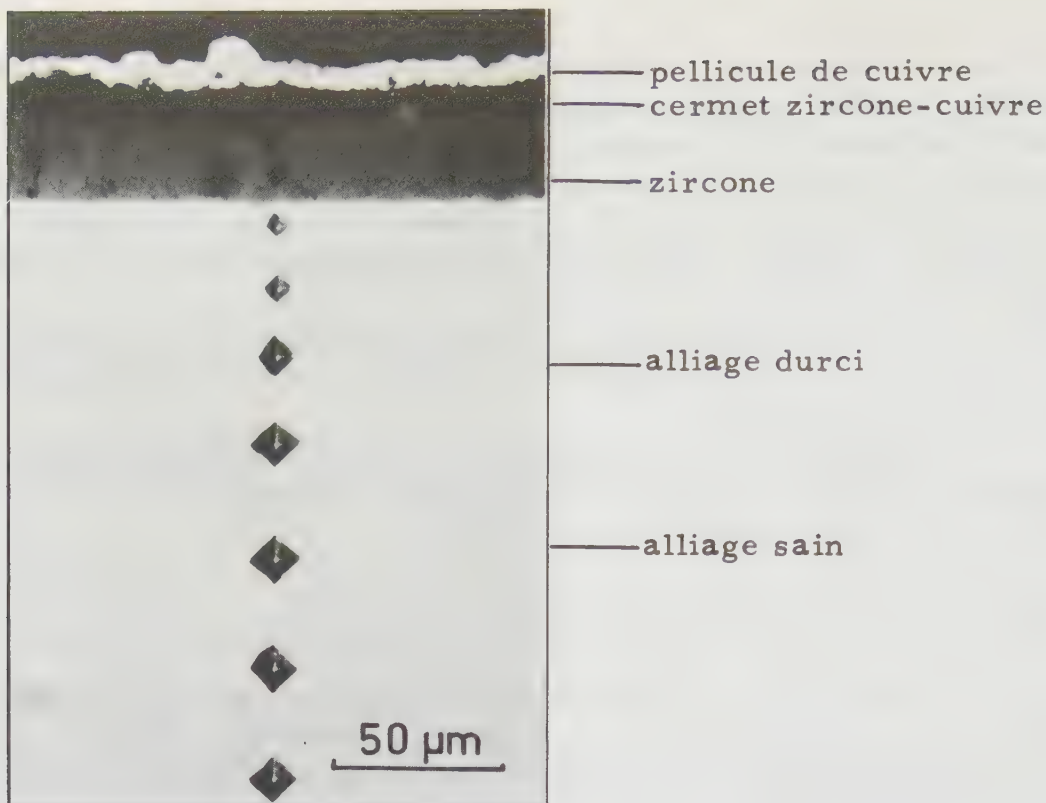


Figure 54 - Coupe d'une plaquette en alliage zircuivre 2,5 revêtue de cuivre par évaporation sous vide, sans recuit, puis exposée pendant 3 250 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique. La pellicule de cuivre, restée inattaquée en surface, n'a pas empêché l'oxydation de l'alliage sous-jacent. Les empreintes de microdureté Vickers (sous charge de 20 g) montrent le durcissement en profondeur de celui-ci.

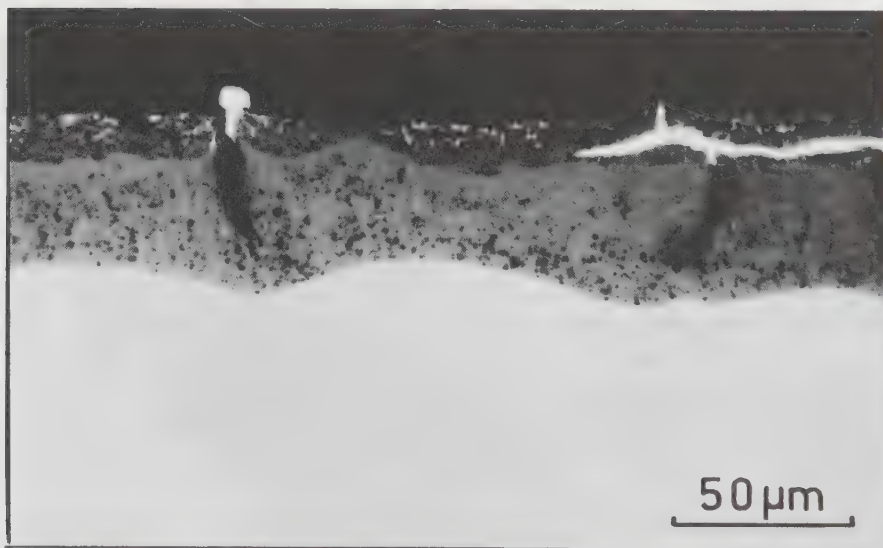


Figure 55 - Coupe de la couche oxydée formée sur une plaquette de zirconium non allié, revêtue de cuivre par évaporation sous vide, recuite 1 heure à 900°C sous vide, puis exposée pendant 4600 h à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique. On distingue dans la zircon (grise) des inclusions de cuivre (en blanc sur la micrographie) ; l'une d'elles semble avoir été expulsée hors d'une fissure en formant un "champignon" caractéristique

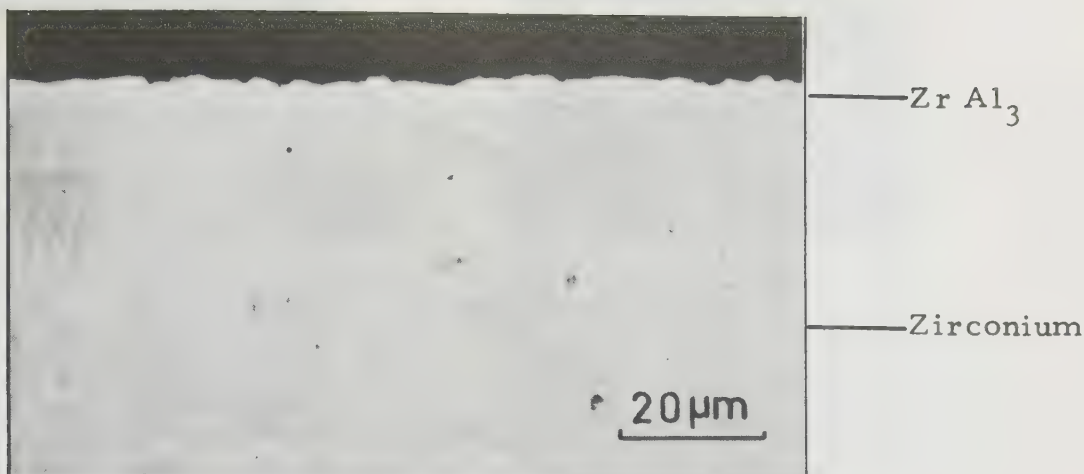


Figure 56 - Coupe d'une plaquette en zirconium non allié, revêtue d'aluminium par évaporation sous vide, puis recuite pendant 24 heures à 600°C sous vide.

zirconium connu comme le plus résistant à l'oxydation dans ces conditions. Elles sont d'ailleurs pratiquement indépendantes de la nature du métal ou de l'alliage support (figures 57 et 58).

L'interprétation de l'effet de protection obtenu est fournie par l'examen des coupes micrographiques effectuées sur des échantillons oxydés. En effet, le revêtement élimine presque totalement la formation d'oxyde et le métal de base demeure inattaqué. Ainsi, après 4 000 heures d'exposition dans le gaz carbonique à 600°C, le film d'oxyde atteint seulement une épaisseur maximale de 3 microns, alors que, dans les mêmes conditions, l'alliage zircuire 1,6 non revêtu présente une couche d'oxyde d'épaisseur 31 microns en moyenne (figure 59).

Les spectres de diffraction de rayons X ou d'électrons, ainsi que les examens en microscopie électronique, montrent précisément qu'il se forme, dès le début de l'oxydation, un film superficiel d'alumine alpha qui, bien que restant très mince, inhibe toute croissance de zircone.

Mais les empreintes de microdureté montrent que le durcissement du métal ou de l'alliage support, lié à la dissolution de l'oxygène, n'est guère modifié par la présence du revêtement (figure 60). Ce phénomène est donc en grande partie responsable de l'augmentation de poids des échantillons revêtus, ce qui est corroboré par le fait que la variation de la concentration en cuivre de l'alliage de base influe peu sur les cinétiques d'oxydation globales de ces derniers. Il a en effet été établi précédemment qu'à 600°C la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la phase métallique est pratiquement identique pour le zirconium et les alliages zircuire.

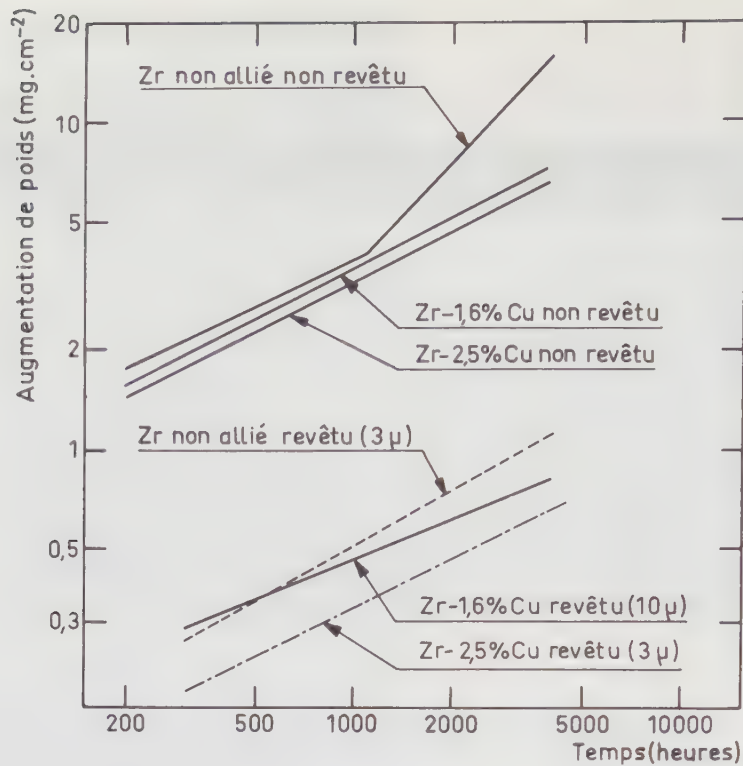


Figure 57 - Comparaison entre les cinétiques d'oxydation du zirconium et des alliages Zr-1,6 % Cu ou Zr-2,5 % Cu à 600°C dans le gaz carbonique sec sous la pression atmosphérique, avec ou sans revêtement à base d'aluminium. Les échantillons revêtus ont subi un traitement de diffusion sous vide pendant 24 heures à 600°C, avant le début de l'oxydation. Les épaisseurs indiquées (en microns) correspondent à l'aluminium déposé initialement, c'est-à-dire avant traitement thermique.

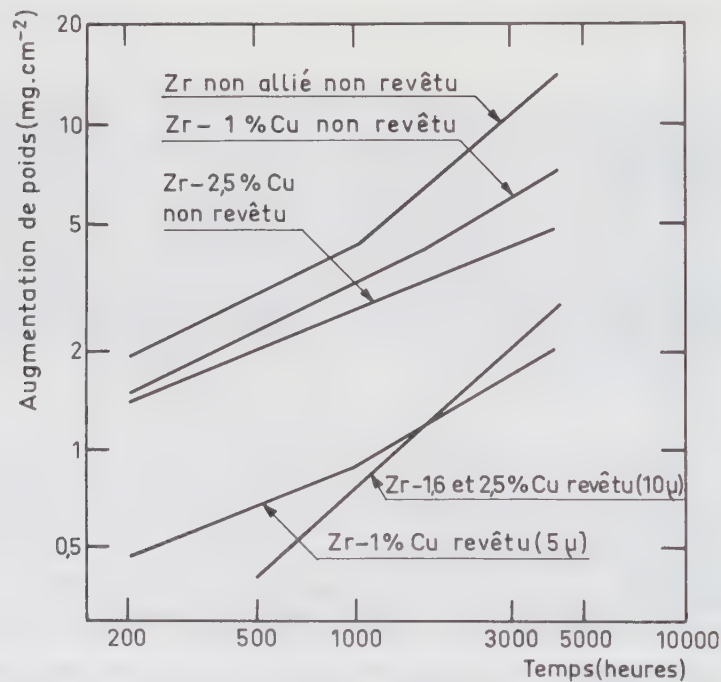


Figure 58 - Comparaison entre les cinétiques d'oxydation du zirconium et d'alliages zirconium-cuivre à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression de 60 bars, avec ou sans revêtement à base d'aluminium. Les épaisseurs indiquées (en microns) correspondent à l'aluminium initialement déposé, c'est-à-dire avant traitement thermique.

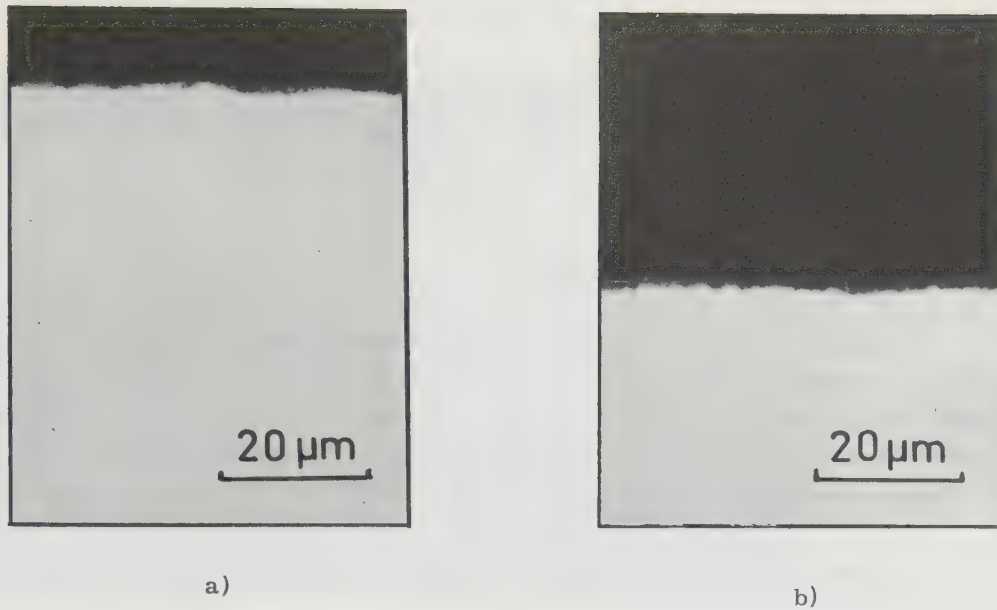


Figure 59 - Coupes micrographiques comparatives des couches d'oxydes formées sur deux plaquettes en alliage zircuivre 1,6 après 4 000 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique.

- a) avec revêtement d'aluminium par évaporation sous vide suivie d'un recuit pendant 2 heures à 600°C sous vide
- b) sans revêtement.

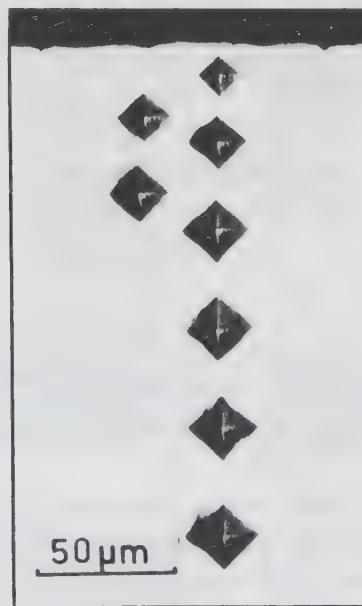


Figure 60 - Coupe d'une plaquette en zirconium non allié revêtue d'aluminium par évaporation sous vide, puis recuite pendant 24 heures à 600°C sous vide, et exposée pendant 1100 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique. Les empreintes de microdureté Vickers (sous charge de 50 g) montrent le durcissement du zirconium sous le revêtement.

Néanmoins, dans certains cas à 600°C, et systématiquement aux températures supérieures, après une période initiale plus ou moins longue, les revêtements perdent leur pouvoir protecteur et la corrosion ultérieure se trouve même accélérée par rapport à celle de l'alliage de base non revêtu. En effet comme nous l'avons vu au chapitre II, les alliages de zirconium renfermant de faibles concentrations en aluminium (jusqu'à 3 % environ) s'oxydent de façon quasiment catastrophique dans les conditions considérées.

III - REVETEMENTS A BASE DE CHROME

Le chrome est réputé peu oxydable, possède une transparence acceptable pour les neutrons thermiques, et présente un coefficient de dilatation voisin de celui du zirconium (tableau XVII), ce qui constitue a priori un élément favorable quant à la résistance aux cycles thermiques d'un revêtement à base de ce métal. Un seul composé (ZrCr_2) est connu dans le diagramme zirconium-chrome (tableau I) [61].

III.1 - Réalisation

Les dépôts de chrome peuvent être réalisés soit par évaporation sous vide, soit par voie électrolytique. Cette dernière technique procure assez aisément des dépôts d'une épaisseur moyenne atteignant 10 microns (figure 61), alors que les possibilités de l'appareil de métallisation sous vide dont nous disposions se limitaient plutôt à des épaisseurs d'environ 1 micron, qui se sont révélées nettement insuffisantes. La voie électrolytique a donc été particulièrement exploitée.

Il convient en tout cas d'effectuer ensuite un traitement thermique sous vide (pendant au moins 24 heures à 800°C), qui élimine l'hydrogène fixé lors de l'électrolyse, et surtout entraîne la formation d'une mince couche de composé ZrCr_2 au contact du métal ou de l'alliage support ; ce composé intermétallique se caractérise par sa dureté élevée. Mais la majeure partie du chrome subsiste à l'état libre en surface. Cette constitution biphasée du revêtement n'évolue pratiquement plus lors d'un traitement thermique prolongé à 600°C (figure 62).

L'épaisseur optimale de chrome déposé se situe entre 8 et 10 microns avant traitement thermique, les revêtements plus minces étant généralement discontinus.

III.2 - Propriétés

Comme précédemment, les cinétiques d'oxydation des échantillons ainsi revêtus ont été comparées à celles d'échantillons témoins. Il est apparu en particulier que la présence du revêtement élimine le phénomène de dégradation qui affecte habituellement le zirconium non allié.

Plus précisément, des coupes micrographiques montrent que le revêtement empêche la formation de zircone qui se trouve remplacée, mais avec une vitesse de croissance beaucoup plus lente, par un film d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (figure 62), dont les propriétés protectrices sont bien connues [104].

Mais l'avantage le plus important et le plus caractéristique de ce revêtement réside dans le fait qu'il inhibe pratiquement toute diffusion d'oxygène. En effet, des empreintes de microdureté ne révèlent qu'un durcissement négligeable du métal sous-jacent (figure 63), contrairement au cas des échantillons non revêtus (figure 64).

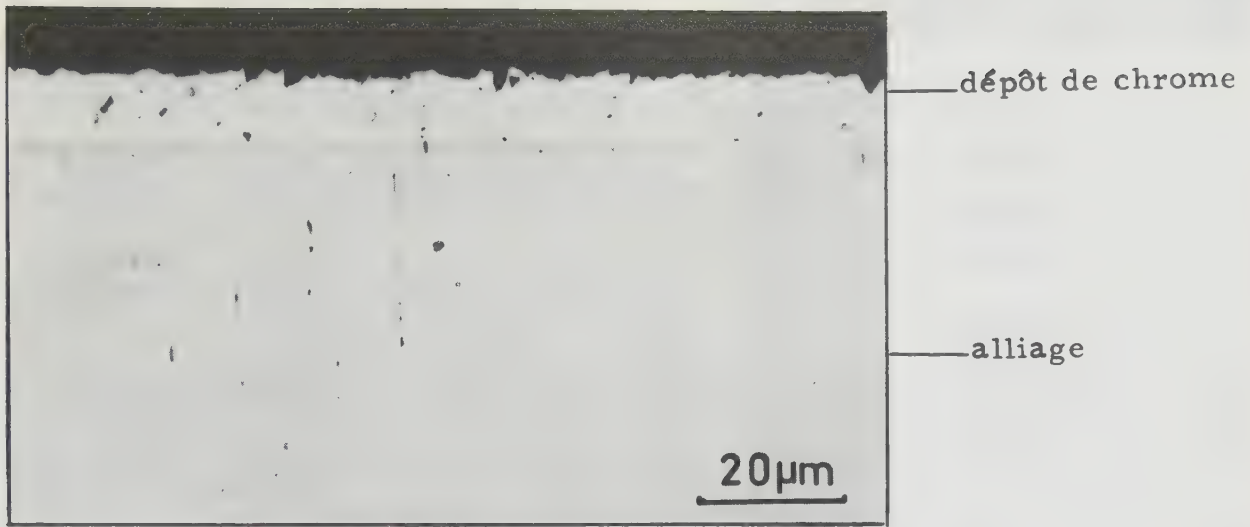


Figure 61 - Coupe d'une plaquette en alliage Zr-Cu 0,5 - Cr 0,5 revêtue de chrome par électrolyse, sans recuit.

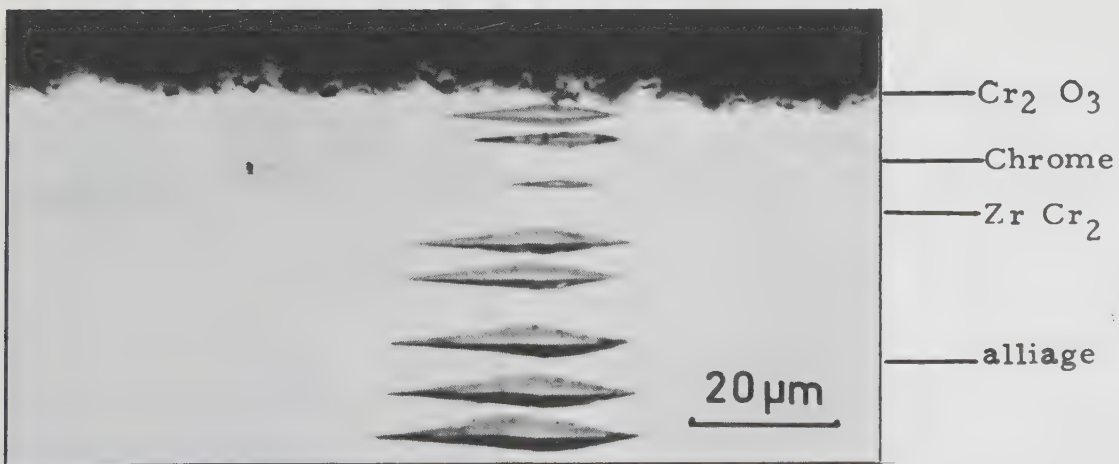


Figure 62 - Coupe d'un revêtement de chrome électrolytique sur alliage zircuivre 1,6, recuit pendant 96 heures à 800°C sous vide, et exposé pendant 4 000 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique. Les empreintes de microdureté Knoop sous charge de 15 g montrent l'existence d'une mince couche dure de Zr Cr_2 au contact de l'alliage.

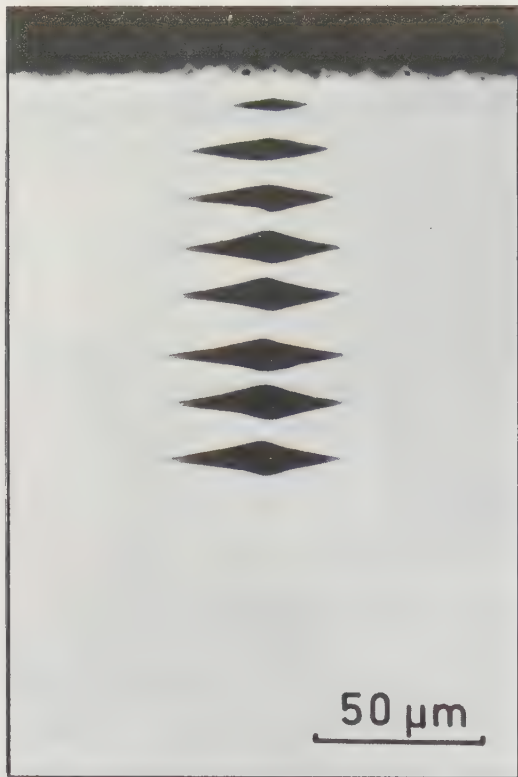


Figure 63 -

Coupe d'une plaquette en alliage zircuire 1,6 revêtue de chrome électrolytique, puis recuite pendant 96 heures à 800°C sous vide, et exposée pendant 4 000 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique. Empreintes de microdureté Knoop sous charge de 25 g.



Figure 64 -

Coupe d'une plaquette en alliage zircuire 1,6, non revêtue, après exposition de 4 000 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique. Empreintes de microdureté Knoop sous charge de 25 g.

Toutefois, comme dans le cas de l'aluminium, lorsque le revêtement à base de chrome ne procure pas une protection satisfaisante (notamment par suite d'une certaine discontinuité ou d'une médiocre adhérence), l'oxydation procède avec une vitesse plus grande que pour l'alliage nu, ce qui impose d'utiliser des revêtements d'une qualité irréprochable.

Les conditions de dépôt ont été transposées avec succès à des tubes de 15 mm de diamètre extérieur et 500 mm de longueur, en alliages zircuire 1,6 ou 2,5 représentatifs des gaines utilisées dans le réacteur EL. 4.

IV - REVETEMENTS A BASE DE MOLYBDENE

Le molybdène est légèrement moins capturant que le chrome vis-à-vis des neutrons thermiques ; de plus il ne s'oxyde pratiquement pas dans le gaz carbonique exempt d'oxygène libre. Son coefficient de dilatation est très voisin de celui du zirconium (tableau XVII). Un seul composé ($ZrMo_2$) est connu dans le diagramme zirconium molybdène (tableau I) [61].

IV.1 - Réalisation

La technologie des couches minces de molybdène est encore peu développée ; la voie électrolytique est difficilement exploitable et l'évaporation sous vide n'est pas accessible au moyen des appareils courants, en raison de la faible tension de vapeur de ce métal, liée à sa température de fusion très élevée.

Nous avons donc fait appel à une technique développée récemment par WURM et al., à savoir la pulvérisation par plasma inductif sous haute fréquence [105]. Cette technique conduit à des dépôts très réguliers, dont l'épaisseur n'est limitée que par la durée de l'opération.

Les revêtements de molybdène ainsi réalisés sur le zirconium ou ses alliages ont une épaisseur comprise entre 1 et 2 microns. Ils se distinguent des précédents (à base d'aluminium ou de chrome) par leur bonne adhérence spontanée, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de procéder à un traitement thermique ultérieur, ce qui constitue un avantage appréciable.

IV.2 - Propriétés

Des échantillons ainsi revêtus n'ont pu être réalisés qu'en nombre limité et n'ont été soumis qu'à des épreuves à 600°C dans le gaz carbonique purifié.

Les échantillons ont pris rapidement un aspect violacé, dû à la formation d'un très mince film d'oxyde superficiel, mais ne semblent pas avoir évolué ensuite. Les examens micrographiques en coupe confirment l'absence de corrosion notable : après traitement de 1 800 heures à 600°C dans le gaz carbonique sous la pression atmosphérique, la couche de molybdène est restée pratiquement inattaquée. De plus, aucune diffusion d'oxygène dans le métal n'est décelable (figure 65) ; au contraire, les échantillons témoins non revêtus présentent la couche de zircone et le durcissement sous-jacent habituels.

Le même résultat a été obtenu dans le cas d'un tube en zircuire 1,6 revêtu de molybdène, puis chauffé à 650°C pendant 840 heures dans le gaz carbonique sous pression de 60 bars. Dans ce cas, on note cependant un très léger durcissement de l'alliage de zirconium.

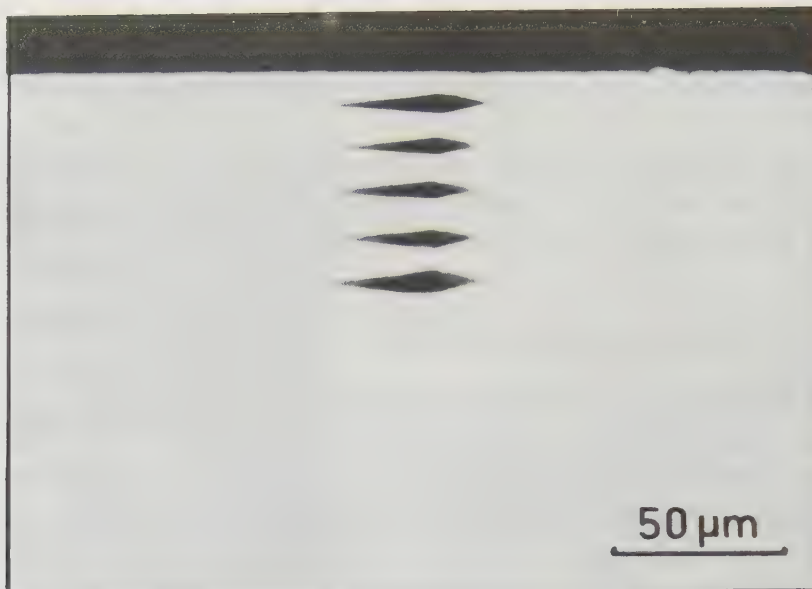


Figure 65 - Coupe d'un tube en alliage zircuivre 2,5, revêtu de molybdène pulvérisé par plasma inductif haute fréquence, puis exposé pendant 1800 heures à 600°C dans le gaz carbonique sec sous pression atmosphérique. Empreintes de microdureté Knoop sous charge de 25 g.

V - DISCUSSION

Le tableau XVIII schématise et compare les résultats obtenus. L'inefficacité des revêtements à base de cuivre s'explique par leur perméabilité à l'oxygène, jointe au caractère oxydable du composé Zr_2Cu [106], se formant nécessairement lors de l'exposition dans le gaz carbonique à 600°C ; or, son oxydation conduit à un mélange de zircone et de cuivre métallique, ce qui n'améliore guère la situation habituelle.

Les revêtements à base d'aluminium reposent aussi sur la formation d'un composé intermétallique, à savoir $ZrAl_3$; mais ce dernier, relativement riche en métal d'apport, est déjà nettement plus stable en atmosphère oxydante, où il donne naissance à un film d'alumine protecteur. Cependant, ces revêtements ne constituent pas une barrière efficace contre la diffusion de l'oxygène dans le zirconium. En effet, il est dans ce cas très difficile, voire impossible, de laisser subsister en surface une pellicule significative et continue d'aluminium libre, car ce dernier se desquame spontanément lors du refroidissement faisant suite au traitement thermique, vraisemblablement en raison de la différence importante entre les coefficients de dilatation de l'aluminium et du support. Le film d'alumine reste donc directement au contact de zirconium, fût-il fixé sous forme de composé $ZrAl_3$; comme une lente réduction de cette alumine, pourtant intrinsèquement très protectrice, peut intervenir aux températures considérées, le support reste approvisionné en oxygène.

En effet, si, d'après les données thermochimiques, l'alumine est en principe plus stable que la zircone jusqu'à 1 000°C environ [107, 108], les changements d'énergie libre respectifs sont déjà très voisins à 600°C : la différence est inférieure à 4 kilocalories par mole d'oxygène, c'est-à-dire du même ordre que l'imprécision des données. En outre, dans le cas

Tableau XVIII - Caractéristiques des divers revêtements appliqués
aux alliages de zirconium.

Métal	Méthode de dépôt	Epaisseur du dépôt (microns)	Traitement thermique type	Composition du revêtement après ce traitement	Effet sur	
					la formation de zircane	la diffusion de l'oxygène
Cu	évaporation sous vide	5-10	900°C - 1 h sous vide	Zr ₂ Cu	ralentie seule- ment pour le zirconium non allié	inchangée
Al	évaporation sous vide	3-8	600°C - 24 h sous vide	ZrAl ₃	évitée	inchangée (en l'absence d'aluminium libre résiduel)
Cr	voie électroly- tique	10	800°C - 24 h sous vide	Cr (extérieur) ZrCr ₂ (au contact de l'alliage)	évitée	évitée
Mo	métallisation par plasma inductif HF	1	facultatif	Mo	évitée	évitée

présent, le passage de l'oxygène en solution dans le composé ZrAl_3 et le zirconium déplace constamment l'équilibre vers la réduction de l'alumine.

Au contraire, dans le cas des revêtements à base de chrome, l'inhibition de la diffusion de l'oxygène est due à la subsistance d'une couche externe relativement épaisse de chrome libre, continue, adhérente et très peu oxydable, qui surmonte une mince strate de composé intermétallique ZrCr_2 . Ce composé, ainsi que le zirconium support, se trouvent alors isolés efficacement et durablement de l'oxygène présent aussi bien dans la phase gazeuse que dans la pellicule d'oxyde superficielle. Comme le chrome est pratiquement imperméable aux anions O^{2-} [104], aucun transport d'oxygène vers le support n'est susceptible d'intervenir. Simultanément la couche de chrome libre doit bien être quasiment imperméable aux cations Zr^{4+} , puisqu'il n'apparaît pas de zircone à la surface du revêtement [109, 110].

Le rôle des revêtements à base de molybdène est très analogue, d'autant qu'ils ne nécessitent pas l'édification d'un composé intermétallique pour être adhérents, et peuvent donc être constitués exclusivement de molybdène à l'état libre, avantage qui vient d'être justifié.

VI - CONCLUSION

Les revêtements à base de cuivre, trop perméables, n'améliorent guère la résistance à l'oxydation du zirconium ou de ses alliages. Ceux à base d'aluminium inhibent la formation de zircone, mais n'empêchent généralement pas la diffusion de l'oxygène dans le métal support ; de plus, ils perdent leur efficacité au-dessus de 600°C .

Par contre, les revêtements minces à base de chrome ou de molybdène protègent le support, non seulement contre la croissance de zircone, mais aussi contre la dissolution fragilisante de l'oxygène. Aussi, lorsque le zirconium ou ses alliages sont munis de ces revêtements, leur vitesse d'oxydation dans le gaz carbonique à 600 ou 650°C est considérablement plus lente que celle relative au meilleur alliage actuellement connu à cet égard, à savoir le zircoivre 2,5.

Cette inhibition de la diffusion de l'oxygène est assurée par une couche externe de chrome ou de molybdène libres, peu oxydables dans le gaz carbonique, qui surmonte le composé intermétallique ZrCr_2 assurant pour sa part l'adhérence du revêtement (cas du chrome), ou est directement liée au support (cas du molybdène).

CONCLUSIONS GENERALES

Après avoir complété par des essais à très long terme et sous pression élevée les connaissances antérieures sur la cinétique et les mécanismes d'oxydation du zirconium non allié dans le gaz carbonique entre 500 et 700°C, nous avons montré, par l'épreuve systématique de nombreux alliages binaires expérimentaux, que seuls quelques éléments d'addition sont susceptibles de réduire l'oxydabilité de ce métal. Parmi ces derniers, le cuivre surclasse nettement le nickel, le chrome et le calcium. Toutes les autres additions ont un effet plus ou moins défavorable, qui peut même devenir catastrophique, comme dans les cas de l'aluminium et du silicium.

Aussi les alliages zirconium-cuivre, de titre en cuivre compris entre 1,6 et 4 %, ont-ils été étudiés de façon approfondie. Ces alliages ne subissent pas la dégradation, du moins jusqu'à 700°C, c'est-à-dire que leur cinétique d'oxydation reste alors pseudo-parabolique, même à très long terme. Parallèlement, ils donnent naissance à des couches d'oxyde moins épaisses, plus régulières et plus compactes, bien que la solubilité du cuivre dans la zircone monoclinique soit au plus égale à 0,1 % en poids à cette température, valeur exprimée par rapport à la phase métallique initiale.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde ainsi imprégné de cuivre est notablement plus faible que dans le cas de la zircone pure, tandis que le coefficient de diffusion de cet élément dans la phase métallique est peu modifié par la présence de cuivre.

La faible solubilité du cuivre dans la zircone monoclinique, qui constitue essentiellement les pellicules, ainsi que le caractère relativement noble de ce métal, conduisent à la formation, à l'interface métal-oxyde, d'un liseré très enrichi en cuivre et en oxygène, phase répondant approximativement à la formule Zr_2CuO et dont la nucléation est favorisée par la présence de zircone quadratique directement au contact de l'alliage, dans laquelle le cuivre est beaucoup plus soluble.

L'importance et l'interdépendance des propriétés mécaniques du support et de l'oxyde formé a été affermie par l'étude de l'oxydation des alliages ayant subi un traitement de trempe. Cet oxyde est particulièrement compact et peu sensible à la fissuration. Des mesures de microdureté à chaud ont confirmé que la trempe fait augmenter la résistance au fluage des alliages considérés.

L'addition de cuivre limite également la pénétration d'hydrogène dans les alliages lors de leur traitement dans du gaz carbonique humide. Cette inhibition s'accroît à mesure que la concentration en cuivre des alliages augmente, c'est-à-dire que les couches d'oxyde développées sont et restent plus compactes, constituant ainsi une barrière protectrice plus efficace.

L'épreuve de quelques alliages ternaires dérivés de la base zirconium-cuivre

a mis en évidence le bénéfice supplémentaire apporté par une tierce addition de nickel. Exception faite de ce cas de synergie, les tiers éléments conservent dans les alliages ternaires l'effet propre qu'ils possèdent dans les alliages binaires.

L'irradiation par les neutrons ou par le rayonnement gamma modifie peu les vitesses d'oxydation des alliages. Mais l'efficacité du cuivre contre l'absorption d'hydrogène et l'hydruration fragilisante du zirconium se trouve accrue, du fait même que ce métal est alors encore plus sensible à ce phénomène.

Devant la défaillance de la théorie de Wagner, dont l'application est d'ailleurs contestable dans le cas présent, à rendre compte de l'effet d'un grand nombre d'éléments d'addition, notamment du cuivre, et compte tenu d'une contribution à l'étude de la solubilité et de l'état du cuivre soluble dans la zircone, nous nous sommes efforcés d'analyser les phénomènes nombreux et complexes qui caractérisent l'oxydation des divers alliages de zirconium.

Tout d'abord, la fraction d'élément d'addition entrant en solution dans la zircone modifie le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette dernière ; ainsi le cuivre présent, au moins en partie, sous forme de cation monovalent, abaisse la vitesse de diffusion des anions, vraisemblablement en s'associant aux lacunes d'oxygène ; simultanément il améliore la plasticité de la zircone, permet la constitution du liséré interfacial, qui limite les contraintes mécaniques à ce niveau et constitue une zone de transition entre le métal et l'oxyde, facilitant ainsi l'accommodation de l'un par rapport à l'autre.

En outre, le cuivre étant en grande partie insoluble dans le zirconium aux concentrations considérées, donne naissance à des précipités de Zr_2Cu qui augmentent encore la résistance au fluage des alliages correspondants par rapport à celle de la solution solide zirconium-cuivre, et a fortiori par rapport au zirconium non allié.

Cela étant, nous avons proposé une interprétation de la fissuration spontanée des pellicules oxydées, selon laquelle ce phénomène a pour cause première la déformation du métal support, imposée par l'oxyde. Elle est donc d'autant moins importante que la résistance au fluage de ce dernier est plus grande, ce qui est le cas lorsque l'on passe du zirconium aux alliages zirco-cuivre non trempés puis aux mêmes alliages trempés.

Remarquant alors que les alliages zirconium-cuivre trouvent leur supériorité, non pas tellement dans une vitesse d'oxydation plus faible à court terme, mais dans l'absence de dégradation à long terme, nous avons expliqué ce fait par la moindre tendance à la fissuration des pellicules de zircone imprégnée de cuivre, liée à leur plasticité accrue, ainsi que par la meilleure stabilité du support. La trempe conduit en outre à une distribution plus fine et plus régulière du cuivre dans le zirconium, qui se retrouve dans la zircone correspondante.

Plus généralement, on arrive à considérer que la présence de lacunes anioniques stables dans l'oxyde agit comme source de relaxation des contraintes. Or les éléments d'addition dont la valence est inférieure à celle du zirconium introduisent dans la zircone des lacunes anioniques supplémentaires ; cela explique donc qu'elles retardent ou suppriment la dégradation. La stabilité des lacunes doit d'ailleurs être favorisée par la grande taille de l'ion étranger, tel que l'ion cuivreux, ainsi que par les contraintes de compression.

Compte tenu de l'ensemble des faits expérimentaux et des hypothèses qui en découlent, nous avons dégagé un certain nombre de critères généralement cohérents avec les effets bénéfique ou néfaste de la plupart des éléments d'addition considérés, critères basés sur la valence du métal étranger, les rayons ioniques respectifs de ce dernier et du zirconium, sa solubilité dans la zircone, la structure en défauts réticulaires de l'oxyde auquel il donne naissance, et le coefficient d'expansion correspondant.

Enfin, constatant que tous les alliages restent affectés par une dissolution interne d'oxygène, nous avons trouvé la solution de ce problème dans la voie des revêtements métalliques protecteurs à base de chrome et de molybdène, les revêtements d'aluminium n'inhibant que le développement de l'oxyde superficiel. Cette différence s'explique par la nécessité d'isoler complètement le zirconium de l'atmosphère oxydante au moyen d'un film homogène de métal étranger, dont l'adhérence au support doit être assurée par une strate sous-jacente du composé intermétallique correspondant (cas du chrome) ou par une technique de dépôt convenable (cas du molybdène).

ANNEXE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME

ZIRCON-OXYDES DE CUIVRE

I - BIBLIOGRAPHIE

I.1 - Formes cristallines de la zircon

Trois formes cristallines stables de la zircon sont connues dans différents intervalles de température [111] :

- monoclinique jusqu'à 1 100°C environ,
- quadratique jusqu'à 2 285°C,
- cubique entre 2 285°C et le point de fusion.

Par trempe de la zircon pure, il n'est pas possible de conserver à la température ordinaire les phases de haute température. Une phase métastable, identique à la phase quadratique de haute température, peut néanmoins être obtenue, dans le domaine de stabilité de la phase monoclinique, en faisant cristalliser de la zircon amorphe vers 450°C [112] ; mais la phase quadratique ainsi préparée est très fugace, un chauffage au-dessus de 450°C faisant de nouveau apparaître la phase monoclinique.

La stabilité à haute température de la phase quadratique est d'autant plus grande que les dimensions des cristallites sont plus faibles [113]. La présence de certains cations étrangers facilite la rétention de la phase métastable [83, 112]. Enfin, la sous-stoechiométrie serait aussi favorable à la stabilisation de cette phase quadratique [114].

D'autre part, il est connu que la forme cubique peut être stabilisée à la température ordinaire, par substitution aux cations Zr^{4+} de certains cations de valence inférieure, par exemple Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} [83, 115].

I.2 - Système zircon-oxydes de cuivre

Ce système a été peu étudié. STÖCKER [83] a mis en évidence, par diffraction de rayons X, une phase cubique dans un coprécipité de ZrO_2 -CuO chauffé pendant 5 minutes à 700°C. Mais, après calcination à 1250°C, seuls subsistent les raies de la zircon monoclinique et de l'oxyde de cuivre. Il s'agissait donc vraisemblablement d'un composé métastable.

GADALLA et WHITE [82], étudiant l'équilibre des phases dans le système ZrO_2 - Cu_2O -CuO entre 1 000 et 1 200°C, concluent que rien n'indique la formation de composés quelconques entre CuO et ZrO_2 .

La conductibilité électrique de la zircon additionnée de Cu_2O , puis comprimée et frittée au-dessus de 1 000°C, a été étudiée dans un travail d'origine russe [116].

Les auteurs signalent l'existence d'une conductibilité de type p, avec passage graduel à la conductibilité de Cu_2O pur lorsque la teneur en cuivre croît ; mais la présence de composés entre ZrO_2 et Cu_2O n'est pas démontrée.

Enfin, plus récemment [117], l'étude du système ZrO_2 - Cu_2O - CuO entre la température ordinaire et $1\,400^\circ\text{C}$ a été reprise, en conjuguant l'analyse thermique différentielle, la diffraction de rayons X à chaud, les mesures de conductibilité électrique et la dilatométrie [117]. Les poudres comprimées contenaient 85 % de ZrO_2 et 15 % de Cu_2O ou CuO en poids ; elles étaient chauffées progressivement. Les auteurs concluent que CuO se dissout dans ZrO_2 au-dessus de 900°C , et Cu_2O au-dessus de $1\,050^\circ\text{C}$. La phase quadratique n'apparaît qu'à $1\,050^\circ\text{C}$ environ. Après refroidissement, il ne subsiste qu'un mélange de zircon monoclinaire et d'oxydes CuO et Cu_2O . Il semblerait donc que le cuivre soit soluble dans la phase quadratique, mais que la solution ne puisse être maintenue par trempe.

A propos de ces études, il faut remarquer qu'aux températures inférieures à $1\,000^\circ\text{C}$, les équilibres ne peuvent s'établir que très lentement, et que l'accélération des processus nécessiterait d'opérer sur les solides très finement divisés ; seul STÖCKER [83] a mis en oeuvre de tels échantillons.

II - PREPARATION DE POUDRES DE ZIRCON CONTENANT DU CUIVRE

Les oxydes CuO et Cu_2O étant instables et volatils au-dessus de $1\,000^\circ\text{C}$, il n'est guère possible de les traiter en présence de zircon à température élevée, afin d'examiner si des solutions solides se forment.

Par contre, on peut opérer par coprécipitation d'hydroxydes suivie d'une calcination à température relativement basse. Toutefois, la précipitation par la soude conduit à un produit gélatineux de zircon hydratée, susceptible de retenir une grande quantité d'ions Na perturbateurs de la cristallisation. Le mode opératoire suivant a donc été utilisé :

- précipitation à 60°C de l'hydroxyde de zirconium par l'ammoniaque, à partir d'une solution d'oxychlorure déshafnié,
- après lavage, dissolution du précipité dans une solution de carbonate d'ammonium à laquelle on ajoute la quantité désirée de nitrate de cuivre,
- dessiccation à l'étuve, à 60°C .

La poudre séchée ainsi obtenue est homogénéisée au mortier, puis tamisée (mailles de 0,050 mm), et enfin calcinée dans les conditions choisies, sous vide ou à l'air, à 450°C au moins. Des poudres dont les teneurs en cuivre sont comprises entre 0,5 et 10 % en poids (par rapport à la somme $\text{Cu} + \text{Zr}$) ont ainsi été préparées. Ces teneurs sont rapportées au métal pour permettre une comparaison directe avec la composition des alliages zircuivre. Cependant, on peut aussi les rapporter à la masse d'oxyde, la correspondance étant indiquée dans le tableau XIX suivant :

Tableau XIX - Correspondance entre les teneurs en cuivre de la zircon par rapport au métal et par rapport à l'oxyde.

% Cu/Cu + Zr	0,15	1,6	2,5	4,0	10
% Cu/oxyde	3,7	11,9	18,5	29,7	75,3

Les températures de cristallisation ont été précisées par analyse thermique différentielle ; en même temps on a vérifié la constance du poids au terme des calcinations. Il a été constaté qu'au-dessus de 450°C, aucun phénomène majeur ne se produit plus. Les spectres de rayons X ont confirmé que la cristallisation est totalement achevée à 600°C, même pour les fortes teneurs en cuivre (4 et 10 % Cu).

Il convient d'insister sur le fait que les produits ainsi étudiés sont en général des composés hors d'équilibre, dans lesquels la teneur en cuivre et la proportion de phases en présence dépendent étroitement des conditions de préparation, notamment de la vitesse de chauffage. C'est pourquoi des comparaisons n'ont été faites qu'entre des produits pour lesquels un seul paramètre a varié au cours des traitements.

III - ANALYSE CHIMIQUE

Pour séparer, dans les poudres calcinées, le cuivre "lié" à la zircone du cuivre "libre", l'attaque nitrique a été utilisée. En effet, l'acide nitrique dilué (0,3 N) dissout rapidement à chaud les oxydes CuO et Cu_2O , et évidemment le cuivre métallique, mais n'attaque pas la zircone. L'analyse du cuivre présent dans la solution résultante a été effectuée selon la méthode décrite au chapitre III.

Il a été constaté qu'une partie du cuivre contenu dans les échantillons calcinés est mise très rapidement en solution (en moins de 2 minutes à 90°C), tandis que l'autre est inaccessible à l'attaque nitrique, même prolongée pendant 3 ou 4 heures. Nous admettons donc que le cuivre inaccessible à l'attaque nitrique, ou cuivre résiduel, est effectivement "lié" à la zircone.

Ce cuivre lié a été dosé : soit directement par absorption atomique, après fusion de la zircone dans le peroxyde Na_2O_2 , soit par différence entre la quantité initiale et celle contenue dans la liqueur d'attaque.

En définitive, les poudres ont été soumises à trois séries d'analyses :

- dosage global du cuivre présent,
- dosage du cuivre dissous par attaque nitrique (cuivre "libre")
- dosage du cuivre résiduel après cette attaque (cuivre "lié").

Le dosage global du cuivre a montré que, même à 1 000°C, la perte de cuivre par volatilisation n'est pas supérieure à 6 % de la quantité initiale.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XX. On remarque que la quantité de cuivre extraite par attaque nitrique est fonction de la durée de calcination à une température donnée. La valeur limite de la teneur en cuivre résiduel est égale à $1,9 \pm 0,2$ % en poids (exprimée en $\text{Cu}/\text{Cu} + \text{Zr}$) après calcination prolongée à 600°C, cas où les échantillons renferment une proportion notable de phase quadratique. Elle est au plus égale à 0,2 % après calcination à 950°C, quelle que soit la teneur initiale en cuivre, seule la phase monoclinique étant alors présente.

Ce dernier résultat a été précisé par absorption atomique, ce qui permet de fixer à 0,15 % la teneur maximale en cuivre résiduel dans la zircone calcinée à 950°C.

IV - DIFFRACTION DE RAYONS X

On a exploité les diagrammes de DEBYE-SCHERRER (rayonnement $K\alpha$ du cuivre). La coexistence d'une phase cubique ou quadratique et de la forme monoclinique de

Tableau XX - Teneur en cuivre de la zircone imprégnée au cuivre, avant et après attaque nitrique. Influence de la température et de la durée de calcination.

Teneur initiale en Cu (% Cu/Cu + Zr)	Teneur initiale en Cu (% Cu/oxyde)	Température de calcination (°C)	Durée de calcination à l'air (heures)	Teneur résiduelle en Cu de la zircone (spectrophotométrie) (% Cu/Cu + Zr)	Teneur résiduelle en Cu (absorption atomique) (% Cu/Cu + Zr)
2,5	18,5	600	1	2,1 ± 0,2	
		600	8	2,1 ± 0,2	
4	29,7	600	1	2,8 ± 0,2	
		600	3	2,7 ± 0,2	
		600	22	2,2 ± 0,2	
		600	210	2,0 ± 0,2	
		950	1/2	~ 0,2	
		950	8	≤ 0,2	
10	75,3	600	1	5,6 ± 0,3	5,48 ± 0,18
		600	3	5,1 ± 0,3	
		600	7	4,0 ± 0,3	
		600	28	2,4 ± 0,3	
		600	210	1,9 ± 0,2	
		950	1/2	≤ 0,2	0,14 ± 0,01
		950	2	≤ 0,2	
		950	6	≤ 0,2	

ZrO₂ est révélée par la présence de la raie (1 1 1) de la phase cubique entre les raies (1 1 $\bar{1}$) et (1 1 1) de la phase monoclinique. C'est d'après les intensités de ces trois raies que sont estimées qualitativement les proportions des deux phases en présence.

La phase quadratique est révélée par la présence d'un doublet au lieu de la raie unique (3 1 1) de la phase cubique. Cependant, dans certains cas, cette raie est seulement élargie, soit par suite d'une mauvaise cristallisation, soit en raison de l'existence d'un gradient de composition ; en outre, certaines raies de ZrO₂ monoclinique se superposent aux raies de la phase quadratique, ce qui rend difficile l'identification de cette dernière en présence d'une quantité notable de phase monoclinique. On qualifie alors la phase de "pseudo-cubique".

Compte tenu de ces réserves, on constate qu'après calcination à 600°C, la proportion de phase pseudo-cubique augmente avec la teneur en cuivre. Pour une même teneur en cuivre, la proportion de phase monoclinique augmente avec la durée de calcination. Après calcination à 950 et 1 000°C, tous les échantillons sont monocliniques et les diagrammes sont identiques, quelle que soit la teneur en cuivre (tableau XXI).

Une détermination précise des paramètres est impossible, en raison du fait que les raies aux grands angles de la phase quadratique ou pseudo-cubique sont trop floues. Cependant, après calcination à l'air, le centre de gravité du groupe de raies {6.2.0} évolue légèrement en fonction de la teneur en cuivre ; ainsi, on observe une diminution faible, mais sensible, du volume de la maille quand cette teneur croît jusqu'à 2,5 % ; la variation est de

l'ordre de 1 %. Par contre, aucun effet n'est plus décelable entre 2,5 et 10 % de cuivre.

D'autre part, si l'on traite à 600°C de la zirconne métastable quadratique renfermant du cuivre, on constate une dismutation en zirconne monoclinique et en oxyde CuO. Le cuivre était donc dissous initialement dans le réseau quadratique de la zirconne. Ce résultat confirme que le cuivre est plus soluble dans la phase quadratique que dans la phase monoclinique.

Si la calcination a été effectuée sous gaz carbonique au lieu d'air, la proportion de phase quadratique est plus faible, surtout pour les fortes teneurs en cuivre.

V - RESONNANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Pour tenter de préciser l'état d'oxydation du cuivre combiné à la zirconne, on a utilisé la résonnance paramagnétique électronique qui permet de distinguer les ions Cu²⁺ (3 d⁹) paramagnétiques des ions Cu⁺ (3 d¹⁰) ou des atomes Cu⁰ (3 d¹⁰ 4 s) qui ne le sont pas.

Dans les poudres calcinées à l'air, on observe des raies d'absorption correspondant à l'ion Cu²⁺, bien qu'elles soient faibles en raison de la faible concentration de cet élément.

Compte tenu du fait que, dans l'oxyde prélevé sur des échantillons d'alliages zircuivre traités sous gaz carbonique à température élevée, aucune raie n'a été observée, on peut effectivement conclure à la présence d'ions Cu²⁺ dans le premier cas et non dans le second.

Tableau XXI - Influence du cuivre sur la cristallisation de la zirconne

Traitement thermique	ZrO ₂ pure	ZrO ₂ -0,5 % Cu *	ZrO ₂ -1,6 % Cu *	ZrO ₂ -2,5 % Cu *	ZrO ₂ - 4 % Cu *	ZrO ₂ -10 % Cu *
600°C- 1 h air					quadratique fff traces monoclinique	
3 h	monoclinique ff traces cubique	monoclinique traces cubique	pseudo-cubique et monoclinique en proportions égales	quadratique ff traces monoclinique	quadratique ff traces monoclinique	pseudo-cubique traces de CuO
7 h					quadratique f traces monoclinique	pseudo-cubique fff traces monoclinique traces CuO
22 h						pseudo-cubique, ff traces monoclinique traces CuO
28 h					quadratique proportion notable de monoclinique	
800°C - 3h air	monoclinique	monoclinique ff traces cubique	monoclinique ff traces cubique	monoclinique f traces cubique	monoclinique ff traces cubique	
950°C-1/2 h air					monoclinique (raies plus nettes que pour 10 % Cu)	monoclinique
8 h	monoclinique	monoclinique			monoclinique	monoclinique

* Pourcentages en poids rapportés à (Cu + Zr)

f traces faibles
ff traces très faibles
fff traces extrêmement faibles

VI - DISCUSSION ET CONCLUSION

Rappelons que les résultats précédents s'appuient sur les deux hypothèses suivantes :

- l'attaque chimique permet de séparer le cuivre libre du cuivre lié à la zircone (occlus, combiné ou chimisorbé) ; la rapidité de l'attaque et la reproductibilité des résultats semblent bien justifier ce premier postulat,
- le cuivre se trouve, au moins en majeure partie, lié à la zircone, ce qui est justifié par le comportement différent à l'attaque acide de deux fractions du cuivre présent dans les poudres.

Cela étant, les conclusions suivantes peuvent être dégagées :

- la solubilité du cuivre dans la zircone monoclinique doit être au plus égale à 0,4 % en poids (Cu/Cu + Zr) à 800°C, ne dépasse pas 0,3 % à 700°C, et ne serait plus que de l'ordre de 0,1 % à 950- 1 000°C,
- la présence de cuivre dans le réseau de la zircone favorise, à température moyenne (600°C), la rétention de la phase quadratique métastable, par rapport à la phase monoclinique,
- à 600°C, la solubilité du cuivre serait environ 10 fois plus grande dans la zircone quadratique ou pseudo-cubique que dans la zircone monoclinique. Il semble ainsi que le cuivre se concentre dans la phase quadratique, de sorte que cette phase pourrait en principe dissoudre à 600°C tout le cuivre d'un alliage Zr-4 % Cu,
- le cuivre doit se dissoudre surtout à l'état bivalent dans la zircone monoclinique pulvérulente calcinée en milieu très oxydant (air).

Ainsi, comme pour les écailles prélevées sur les alliages oxydés, la teneur globale en cuivre des poudres calcinées varie en raison inverse de la température de traitement. S'il en était de même pour la solubilité du cuivre dans la zircone, le diagramme de phases des oxydes de zirconium et de cuivre devrait présenter un point eutectoïde compris entre 550 et 700°C, au-dessus duquel existerait une solution solide quadratique stable des oxydes. Or la diffraction de rayons X a montré que, jusqu'à 900°C au moins, il n'existe pas de domaine quadratique dans ce diagramme. C'est pourquoi nous admettons que la solubilité vraie du cuivre dans la zircone à 700°C correspond à la plus faible valeur trouvée, soit 0,1 % ; conséquemment, il doit persister, à l'intérieur des grains, de très petites inclusions riches en cuivre, la migration de ce cuivre dans l'oxyde étant d'autant plus difficile que la température de traitement est plus basse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. BENARD
Oxydation des métaux : tome I, Processus fondamentaux, p. 417 ; tome II, Monographies, p. 313, Gauthier Villars, Paris, 1964.
- [2] K. HAUFFE
Oxidation of Metals, Plenum Press, New-York, 1965, p. 228.
- [3] P. KOFSTAD
High temperature Oxidation of Metals, John Wiley, New-York, 1966, p. 179.
- [4] O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS
Oxidation of Metals and Alloys, Butterworths, 1962.
- [5] G. BERANGER
Journées de Corrosion Nucléaire, Centre de Perfectionnement Technique, Paris, 12-13 décembre 1968 ; Journées de Corrosion, Toulouse, 27-28 Octobre 1970.
- [6] C.J. ROSA
J. Less Common Metals, 1968, 15, p. 35.
- [7] J. DEBUIGNE
Métaux - Corrosion-Industrie, 1967, 499, p. 89 ; 501, p. 186 ; 502, p. 235.
- [8] J. LEVITAN, J.E. DRALEY et C.J. VAN DRUNEN
J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 11, p. 1 086.
- [9] E. HILLNER
J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 3, p. 237.
- [10] E. HILLNER
Electrochemical Technology, 1966, 4, 3-4, p. 132.
- [11] J.K. DAWSON, U.C. BAUGH et J.F. WHITE
Electrochemical Technology, 1966, 4, 3-4, 127.

- [12] G. BERANGER et P. LACOMBE
J. Mat. Nucl., 1965, 16, 2, p. 190.
- [13] C.J. ROSA et W.W. SMELTZER
Acta Metallurgica, 1965, 13, p. 55.
- [14] J.P. PEMSLER
J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 5, p. 477.
- [15] T. SMITH
J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 1, p. 39.
- [16] D.H. BRADHURST, J.E. DRALEY et C.J. VAN DRUNEN
J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 12, p. 1171.
- [17] D.L. DOUGLASS et J. VAN LANDUYT
Acta Metallurgica, 1965, 13, p. 1069.
- [18] R.J. HUSSEY et W.W. SMELTZER
J. Electrochem. Soc., 1964, 111, 5, p. 564.
- [19] R.J. HUSSEY et W.W. SMELTZER
J. Electrochem. Society, 1964, 111, 11, p. 1221.
- [20] G.R. WALLWORK, W.W. SMELTZER et C.J. ROSA
Acta metallurgica, 1964, 12, p. 409.
- [21] R.E. WESTERMAN
J. Electrochem. Soc., 1964, 111, 2, p. 140.
- [22] M. PERDEREAU et J. BARDOLLE
C.R. Acad. Sc., Paris, 1963, 257, p. 2477.
- [23] M. PERDEREAU et J. BARDOLLE
C.R. Acad. Sc., Paris, 1963, 256, p. 4665.
- [24] J. DEBUIGNE et P. LEHR
Mém. Scient. Revue de Métallurgie, 1963, 60, 12, p. 911.
- [25] J. DEBUIGNE et P. LEHR
Corrosion of Reactor Materials, vol. II, AIEA, Vienne, 1962, p. 105.
- [26] G.R. WALLWORK et A.E. JENKINS
J. Electrochem. Soc., 1959, 106, 1, p. 10.
- [27] G. CHAUVIN, E. BOUDOURESQUES, H. CORIOU et J. HURE
Revue de Métallurgie, 1958, 55, 10, p. 939.

- [28] E.A. GULBRANSEN et K.F. ANDREW
Journal of Metals, avril 1957, p. 394.
- [29] D. CUBICCIOTTI
J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, p. 4138.
- [30] L.F. KENDALL, R.G. WHEELER et S.H. BUSH
Nuclear Science and Engineering, 1958, 3, p. 171.
- [31] D. WHITWHAM, J. BOGHEN et J. HERENGUEL
Revue de l'Aluminium, 1957, 244, p. 1.
- [32] C.A. PHALNIKAR et W.M. BALDWIN
Proc. Soc. Test. Mater., 1951, 51, p. 1038.
- [33] J.P. GUERLET et P. LEHR
Métallurgie (B), 1966, 6, 2, p. 69.
- [34] J.P. GUERLET et P. LEHR
Mém. Scient. Revue de Métallurgie, 1965, 62, 2, p. 151.
- [35] R.J. HUSSEY et W.W. SMELTZER
J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 6, p. 554.
- [36] S.J. GREGG, R.J. HUSSEY et W.B. JEPSON
Corrosion (USA), 1961, 17, 12, p. 91.
- [37] A. DUBERTRET, J. DEBUIGNE et P. LEHR
Mém. Scient. Revue de Métallurgie, 1967, 64, 10, p. 895.
- [38] L.H. KEYS, G. BERANGER, B. DE GELAS et P. LACOMBE
J. Less Common Metals, 1968, 14, p. 181.
- [39] J.C. GREENBANK et S. HARPER
Electrochemical Technology, 1966, 4, 3-4, p. 88.
- [40] S. NOMURA et C. AKUTSU
Electrochemical Technology, 1966, 4, 3-4, p. 93.
- [41] G.R. WALLWORK, C.J. ROSA et W.W. SMELTZER
Corrosion Science (GB), 1965, 5, p. 113.
- [42] P. BAQUE, R. DARRAS et H. LORIER
9ème Colloque de Métallurgie sur la Corrosion et la Protection du Zirconium et de ses Alliages, C.E.N. Saclay, 1965 ; Presses Universitaires de France, Paris, 1966, p. 39.

- [43] M. ARMAND, H. DEMARS et J.P. GIVORD
Mém. Scient. Revue de Métallurgie, 1967, 4, 3, p. 249.
- [44] R. SYRE, J. BONMARIN et A. SAULNIER
Corrosion et Anti-Corrosion, 1964, 12, 2, p. 43.
- [45] C. WAGNER
Z. Physik. Chem., 1963, B 21, p. 25 ; B. 22, p. 181.
- [46] C. WAGNER
Atom Movements, Am. Soc. Metals, Cleveland (USA), 1951, p. 153.
- [47] H.A. PORTE, J.G. SCHNIZLEIN, R.C. VOGEL et D.F. FISHER
ANL 6046, 1959 ; J. Electrochem. Soc., 1960, 107, p. 506.
- [48] B. DE GELAS, G. BERANGER et P. LACOMBE
J. Mat. Nucl., 1969, 29, 1, p. 1.
- [49] J.C. GREENBANK et S. HARPER
Electrochemical Technology, 1966, 4, 3-4, p. 142.
- [50] I.I. KOROHKOV et A.I. YEVSTYUKLIN
Metallurgy and Metallography of Pure Metals, Gordon and Breach, New-York, 1962, p. 91.
- [51] J.A. BURKA, C.S. CROUSE et R.E. SWIFT
AECU 3661, 1957.
- [52] W.G. O'DRISCOLL, C. TYZACK et T. RAINE
Actes de la 2ème Conférence Internationale sur l'utilisation de l'Energie Atomique à des fins pacifiques, Nations-Unies, Genève, 1958, 5, p. 75.
- [53] J.P. GUERLET et P. LEHR
C.R. Acad. Sciences, 1966, série C, 262, p. 358 ; J. Mat. Nucl., 1968, 28, 2, p. 152.
- [54] J.P. GUERLET et P. LEHR
J. Mat. Nucl., 1968, 28, 2, p. 165.
- [55] R. DARRAS, H. LORIERIS et P. BAQUE
J. Mat. Nucl., 1965, 17, 1, p. 79.
- [56] H. LORIERIS, R. DARRAS et P. BAQUE
Thermodynamics, vol. II, IAEA, Vienne, 1966, p. 391.
- [57] R. DARRAS, H. LORIERIS, P. BAQUE et J.L. BERRY
J. Mat. Nucl., 1968, 28, 3, p. 257.

- [58] B. COX
Progress in Nuclear Energy, Series IV, vol. 4: Technology, Engineering and Safety, Pergamon Press, 1961, p. 177.
- [59] W.K. BOYD, D.J. MAYKUTH, R.S. PEOPLES et R.J. JAFFEE
BMI 1056, 1955.
- [60] B. DE GELAS, G. BERANGER et P. LACOMBE
J. Mat. Nucl., 1968, 28, 2, p. 185.
- [61] M. HANSEN
Constitution of binary alloys, Mac Graw Hill, New-York, 1958.
- [62] R.C. WEAST
Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co, Cleveland (Ohio), 1968-69, p. F-152.
- [63] A.W. SMITH, F.W. MESZAROS et C.D. AMATA
J. Am. Ceram. Soc., 1966, 49, 5, p. 240.
- [64] C.J. ROSA et W.C. HAGEL
J. Mat. Nucl., 1968, 27, 1, p. 12.
- [65] D.L. DOUGLASS
Corrosion of reactor materials, IAEA, Vienne, 1962, 2, p. 224.
- [66] D.L. DOUGLASS
Corrosion Science (GB), 1965, 5, p. 347.
- [67] C.E. LUNDIN, D.J. Mc PHERSON et M. HANSEN
J. of Metals, 1963, 5, p. 273.
- [68] A. COUTERNE, G. CIZERON et P. LACOMBE
J. Mat. Nucl., 1968, 27, 2, p. 121.
- [69] M. ARMAND
9ème Colloque de Métallurgie, CEN-Saclay, 1965; Presses Universitaires de France, Paris, 1966, p. 107.
- [70] R. F. DOMAGALA et D.J. Mc PHERSON
Trans. AIME, 1954, 200, p. 238.
- [71] R.N. AUGUSTSON
AECD 3456, 1950.
- [72] J. DECOURS, J.M. FRENKEL, H. LORIER, P. BAQUE et M. WEISZ
J. Mat. Nucl., 1969, 30, 1-2, p. 196.

- [73] P. LEHR et J. DEBUIGNE
6ème Colloque de Métallurgie, CEN.Saclay, 1962 ; Presses Universitaires de France,
Paris, 1963, p. 139.
- [74] W. KADEN
J. Mat. Nucl., 1968, 27, 2, p. 225.
- [75] W.W. DOERFFLER
Thermodynamics, AIEA, Vienne, 1966, p. 373.
- [76] G. AMSEL, D. DAVID, C. BERANGER et P. BOISOT
Revue de Physique Appliquée, 1968, 3, p. 373.
- [77] G. AMSEL, D. DAVID, G. BERANGER, P. BOISOT, B. DE GELAS et
P. LACOMBE
J. Mat. Nucl., 1969, 29, 2, p. 144.
- [78] B. DE GELAS, G. BERANGER, C. MARION et P. LACOMBE
J. Mat. Nucl., 1966, 20, 3, p. 337.
- [79] H. BAILLY, H. VIDAL et Cl. RINGOT
Conférence sur l'utilisation des alliages de zirconium dans les réacteurs nucléaires,
Marianske Lazne (Tchecoslovaquie), 1-3 Octobre 1968 ; Skoda, Pilsen, 1970, p. 329.
- [80] D.L. DOUGLASS
Corrosion Science (GB), 1965, 5, p. 255.
- [81] M. ROUX
CEN.Saclay, non publié.
- [82] A.M.M. GADALLA et J. WHITE
Trans. British Cer. Soc., 1966, 65, 7, p. 383.
- [83] H.J. STÖCKER
Thèse, Masson, Paris, 1960.
- [84] J. RUDOLPH
Z. Naturforschung, 1959, 14a, p. 727.
- [85] R.W. VEST, N.M. TALLAN et W.C. TRIPP
J. Am. Cer. Soc., 1964, 47, p. 635.
- [86] P. KOFSTAD et D.J. RUZICKA
GEAP 4089, 1962, vol. 2 ; J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 3, p. 181.
- [87] P. KOFSTAD
Corrosion-Nace (USA), 1968, 24, 11, p. 379.

- [88] J. PAIDASSI et R. CAILLAT
Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract., 1968, 5, p. 27.
- [89] A. RUH et H.J. GARRETT
J. Am. Cer. Soc., 1967, 50, p. 257.
- [90] J.B. LIGHSTONE et J.P. PEMSLER
Reactivity of solids, John Wiley, 1969, p. 615.
- [91] G.C. KUCZINSKI
Bull. Soc. Franç. Céramique, 1968, 80, p. 45.
- [92] F. BOLLENRATH et F.E. BURESCH
Métaux-Corrosion-Industrie, 1966, 495, p. 467 ; J. Mat. Nucl., 1967, 24, 3, p. 270.
- [93] U. RÖSLER
GEAP 4089, vol. 1, 7, 1962.
- [94] A. ARIAS
J. Am. Cer. Soc., 1966, 49, 6, p. 334 et 339.
- [95] J.P. PEMSLER
J. Electrochem. Soc., 1958, 105, p. 315.
- [96] S.B. DALGAARD
Rapport AECL-Met., I-27, 1959.
- [97] E.S. SARSIKOV, N.T. CHEBOTAREV, A.A. NEVZOROVA et A.I. ZVERKOV
At. Energ. (SSSR), 1958, 5, p. 550.
- [98] K. ÖSTHAGEN et P. KOFSTAD
J. Electrochem. Soc., 1962, 109, p. 204.
- [99] T. KAKAYAMA et T. KOIZUMI
J. Japan Inst. Metals, 1967, 31, 7, p. 839.
- [100] A.E. BIBB et J.R. FASCIA
Trans. AIME, 1964, 230, p. 415.
- [101] B. COX
J. Mat. Nucl., 1969, 29, 1, p. 50 ; AECL 3346, International Conference on Interfaces, Melbourne, 1969.
- [102] L. MENY et M. CHAMPIGNY
Rapport CEA-R 3517, 1968.

- [103] G.V. KIDSON et G.D. MILLER
J. Mat. Nucl., 1964, 12, p. 61.
- [104] L. CADIOU, J. PAÏDASSI et R. DARRAS
C.R. Acad. Sc., Paris, 1968, série C, 266, p. 576 ; Mém. Scient. Revue de
Métallurgie, 1968, 65, 11, p. 833.
- [105] P. BEUCHERIE, M. BLOCH et J.G. WURM
Congrès International sur les Applications des Techniques du Vide à la Métallurgie,
Strasbourg, 13-17 novembre 1967; J. Electrochem. Soc., 1969, 116, 1, p. 159.
- [106] R. DARRAS, H. LORIER, P. BAQUE et R. CAILLAT
C.R. Acad. Sc., Paris, 1966, série C, 262, p. 1747.
- [107] O. KUBASCHEWSKI et E. EVANS
La thermochimie en métallurgie, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 315.
- [108] G. GOSSE, P. LEHR et Ph. ALBERT
Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract., 1966, 3, 4, p. 380.
- [109] R. DARRAS et P. KOCH
J. Mat. Nucl., 1967, 23, 1, p. 98.
- [110] P. BAQUE, R. DARRAS, A. LAFON et H. LORIER
J. Mat. Nucl., 1968, 25, 2, p. 166.
- [111] D.K. SMITH et C.F. CLINE
J. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, p. 249.
- [112] CLARK et REYNOLDS
Ind. Eng. Chem., 1937, 29, p. 711.
- [113] R.C. GARVIE
J. Phys. Chem. 1965, 69, p. 1238.
- [114] J. LIVAGE et C. MAZIERES
C.R. Acad. Sc., Paris, 1965, 260, p. 5047.
- [115] J. LIVAGE et C. MAZIERES
C.R. Acad. Sc., Paris, 1965, 261, p. 4433.
- [116] N.A. DEREBERYA
Iz. Akad. Nauk (SSSR), Neorg. Mat., 1966, 2, p. 1895.
- [117] A.F. BESSONOV et G.A. TAKSIS
Ogneupory (SSSR), 1968, 33, 5, p. 53.

TABLE DES MATIERES

	Pages
AVANT-PROPOS	1
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I - CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES	7
Le zirconium	7
Les alliages	7
Les échantillons	7
Le gaz carbonique	8
L'appareillage	8
Les examens	10
CHAPITRE II - ETUDE PRELIMINAIRE DU ZIRCONIUM ET DE DIVERS ALLIAGES	11
Bibliographie	11
Etude du zirconium non allié	12
Etude des alliages	16
Exploration systématique	16
Comportement des éléments d'addition au cours de l'oxydation des alliages	26
CHAPITRE III - LES ALLIAGES ZIRCONIUM-CUIVRE	29
Constitution	29
Propriétés mécaniques	30
Comportement à l'oxydation	33
Influence de la concentration en cuivre sur les caractères de l'oxydation	33
Diffusion de l'oxygène dans la phase métallique	36
Détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et les alliages	41
Particularités des pellicules oxydées et de l'interface métal-oxyde	42
Aspect micrographique des couches d'oxyde	42
Interface métal-oxyde	42
Mesures de microdureté	47
Examens par diffraction électronique	48
Analyses pratiquées sur des "écailles" d'oxyde	50

Influence de la structure des alliages	54
Influence de la présence de vapeur d'eau dans le gaz carbonique	56
Phénomènes connexes	56
Grandissement spontané	56
Fissuration sous l'action des cycles thermiques	57
Effets de géométrie	59
Influence des tiers éléments d'addition	61
Influence de l'irradiation	62
Discussion	62
Caractères généraux de l'oxydation	62
Rôle de l'addition de cuivre	65
Le cuivre soluble dans la zircone	65
Etat du cuivre soluble	65
Le cuivre non soluble dans la zircone	68
CHAPITRE IV - SYNTHÈSE SUR L'OXYDATION DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES	71
L'oxydation avant dégradation	71
Les défauts réticulaires dans la zircone	71
Conséquences sur les pellicules d'oxydation	73
Problème de l'accommodation des films d'oxyde sur le métal	75
La dégradation	76
Fissuration des pellicules oxydées	76
Mécanisme de la dégradation	78
Cas du zirconium non allié	78
Cas des alliages zirco-cuivre	80
Généralisation aux autres alliages	81
CHAPITRE V - PROTECTION DU ZIRCONIUM ET DE SES ALLIAGES PAR DES REVÊTEMENTS MÉTALLIQUES	87
Revêtements à base de cuivre	87
Revêtements à base d'aluminium	89
Revêtements à base de chrome	94
Revêtements à base de molybdène	97
Discussion	98
Conclusion	100
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	101
ANNEXE : CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU SYSTÈME ZIRCON-OXYDES DE CUIVRE	105
Bibliographie	105
Formes cristallines de la zircone	105

Système zircon-e-oxydes de cuivre	105
Préparation de poudres de zircon-e contenant du cuivre	106
Analyse chimique	107
Diffraction de rayons X	107
Résonance paramagnétique électronique	109
Discussion et conclusion	109
BIBLIOGRAPHIE	111
TABLE DES MATIERES	119

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Récents développements des dépôts électrolytiques en milieu de sels fondus

Vu et approuvé

Paris, le 3 juillet 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu

et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie
de Paris

Robert MALLET

